



**Instituto Politécnico de Beja**

**Escola Superior Agrária**

**Mestrado Engenharia do Ambiente**



**Uso de argila bentonita modificada com lantânio na remoção do  
ião fosfato para controle de sistemas aquáticos eutrofizados: o  
efeito do pH e das substâncias húmicas.**

**Izabel Aparecida Ferreira Parente**

**Beja**

**2017**



**Instituto Politécnico de Beja**  
**Escola Superior Agrária**  
**Mestrado Engenharia do Ambiente**

**Uso de argila bentonita modificada com lantânio na remoção do  
ião fosfato para controle de sistemas aquáticos eutrofizados: o  
efeito do pH e das substâncias húmicas.**

**Relatório de estágio de mestrado realizado na Universidade Federal do Rio Grande  
do Norte, Brasil e apresentado na Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de  
Beja, Portugal**

**Elaborado por:**

**Izabel Aparecida Ferreira Parente**

**Orientado por:**

**Orientadora interna: Doutora Anabela Cândida Ramalho Durão**

**Coorientadora interna: Doutora Maria Teresa Borralho Marques dos Carvalhos**

**Orientadora externa: Doutora Vanessa Becker**

**Beja**

**2017**



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Gabinete de Relações Internacionais (GIR) do Instituto Politécnico de Beja, por todo apoio e esclarecimentos durante o processo da bolsa cedida no âmbito do estágio Bartolomeu Gusmão.

À Universidade Federal de Natal, por me acolherem no seu espaço e permitirem a experiência e realização deste trabalho.

À minha orientadora e coorientadora internas, Doutora Anabela Cândida Ramalho Durão e Doutora Maria Teresa Borralho Marques dos Carvalhos pelo apoio e o meu profundo agradecimento pela oportunidade, apoio, disponibilidade, incentivo, pela paciência e por ter acreditado em mim não só na realização deste trabalho, mas durante todo o meu percurso académico no IPBeja.

À minha orientadora externa, Doutora Vanessa Becker por ter me acolhido no grupo Elisa, pelo convívio, por ter proporcionado esta partilha de experiência, e contribuído para meu enriquecimento académico e pessoal.

A Doutora Fabiana de Oliveira Araújo, por ter trabalhado comigo e coorientado todo o procedimento laboratorial, pelo apoio, durante a minha estadia em Natal, pela amizade e por todos os momentos partilhados.

A todo pessoal do laboratório LARHISA, o meu agradecimento pelo tempo que permaneci, almoços partilhados, à dona Célia pela salada de fruta sempre fresca. Agradeço a Camila, minha ajudante fiel nas realizações dos experimentos laboratoriais, pela boa disposição, pelo carinho, pelos sorrisos e ajuda durante todo o percurso.

Um obrigado mais que especial ao grupo ELISA, sem o qual este trabalho não seria possível, pela coleta das minhas amostras, pelo cedimento de dados obtidos, pela amizade e carinho que me ajudaram neste longo processo longe de casa.

A todo um grupo de pessoas, que não tenho como citar nomes, pois seria uma lista imensa por ter tornado minha estadia em Natal, longe da família, num período de aprendizagem constante, com amigas que ficarão para a vida nas minhas lembranças e no meu coração.

A minha colombiana Lyz, minha argentina Nadia e minha conterrânea Karlia, vocês foram meu suporte emocional, amigas presentes, eternamente grata.

E claro, o agradecimento mais profundo para meu marido Bruno pelo apoio, incentivo, compreensão, confiança e amor em mim depositados, sem o qual eu não teria vivenciado essa experiência; a minha filha Beatriz que suportou e mostrou-se a altura neste momento de distanciamento que tivemos.

E por último, mas o mais importante. Deus, que me guia, ilumina e me leva por caminhos que são melhores que os meus.

*“O ativista não é quem diz que o rio está sujo. O ativista é quem limpa o rio.”*  
(Ross Perot.)





## RESUMO

O Brasil dispõe de 13,8% da reserva de água doce mundial. Porém, apenas 3% da água existente no país encontra-se no Nordeste. Este fator aliado ao facto da maioria do armazenamento de água local ser composto por rios intermitentes e dos longos períodos de secas severas que caracterizam a região são determinantes no cenário de desenvolvimento socioeconómico e exerce uma influência direta na qualidade da água da região. Deste facto advém a importância dos reservatórios artificiais, no entanto, um dos maiores problemas observados nestes, são os fenómenos de processo de eutrofização. Com o intuito de reverter/minimizar estes processos de eutrofização em ecossistemas aquáticos várias medidas vêm sendo utilizadas, nomeadamente no desenvolvimento de testes experimentais.

No caso em estudo, os testes experimentais são realizados com uma argila ionicamente modificada denominada “Phoslock®”. Esta, atua através da captura e imobilização do fósforo presente na coluna de água, considerando este um nutriente limitante no processo de eutrofização.

Neste trabalho procura-se avaliar a influência do pH e das substâncias húmicas (SH) na adsorção do fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). A argila utilizada foi a argila bentonita modificada com lantânio (LMB), o experimento não apresentou resultados que nos permitam afirmar a interferência das SH (Substâncias húmicas) na eficácia de adsorção do fósforo pela LMB.

Os resultados respeitantes aos testes sobre o efeito do pH, estes, apresentaram uma remoção de  $\text{PO}_4^{3-}$  acima de 90% nos tratamentos em toda gama de pH analisado, verificou-se ainda uma estabilização dos pH em estudo para um pH neutro, no final dos testes aplicados revelando assim uma tendência para neutralização. Relativamente ao teste sobre a interferência das substâncias húmicas, os resultados não permitem afirmar que estas interfiram no processo de adsorção do  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**Palavras chave:** semiárido, eutrofização, fosfato, argila, Phoslock®, interferência do pH, substâncias húmicas.



## ABSTRACT

Brazil has 13.8% of the world's freshwater reserve. However, only 3% of the water in the country is in the Northeast. This factor, coupled with the fact that most of the local water storage is composed of intermittent rivers and the long periods of severe droughts that characterize the region, are determinant in the socioeconomic development scenario and have a direct influence on the water quality of the region. From this fact comes the importance of artificial reservoirs, however, one of the biggest problems observed in these are the phenomena of eutrophication process. In order to reverse / minimize these processes of eutrophication in aquatic ecosystems several measures have been used, namely in the development of experimental tests.

In the case under study, the experimental tests are performed with an ionically modified clay called "Phoslock®". It acts by capturing and immobilizing the phosphorus present in the water column, considering that it is a limiting nutrient in the eutrophication process.

In this work, the influence of pH and humic substances (SH) on phosphate adsorption ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) is evaluated. The clay used was the bentonite clay modified with lanthanum (LMB), the experiment did not present results that allow us to affirm the interference of SH (humic Substances) in the phosphorus adsorption efficiency by LMB.

The pH related test results showed a removal of  $\text{PO}_4^{3-}$  above 90% in the treatments over the entire analyzed pH range, and a stabilization of the pH under study was observed at neutral pH at the end of the treatments, tests thus revealing a tendency for neutralization. Concerning the test on the interference of the humic substances, the results do not allow affirming that these interfere in the process of adsorption of  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**Keywords:** semi-arid, eutrophication, phosphate, clay, Phoslock®, pH interference, humic substances.



## ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO v	
ABSTRACT .....	vii
ÍNDICE GERAL .....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xv
1 Introdução .....	17
1.1 Objetivo.....	18
2 Enquadramento Teórico .....	19
2.1 A água e o Semiárido brasileiro .....	19
2.2 Importância da qualidade da água.....	22
2.2.1 As substâncias húmicas (SH) .....	24
2.2.2 O pH da água .....	25
2.2.3 Dinâmica do fósforo nos sistemas aquáticos.....	25
2.2.4 Índice de Estado Trófico (IET) .....	27
2.2.5 Legislação brasileira e da bacia hidrográfica Piranhas-Açu .....	29
2.3 Processos de eutrofização .....	30
2.3.1 Efeitos na qualidade da água devido a eutrofização.....	33
2.3.2 Conceito de nutriente limitante .....	35
2.3.3 Princípios da recuperação de lagos .....	35
2.4 Métodos de mitigação e de recuperação de sistemas eutrofizados .....	37
2.4.1 Argila bentonita modificada com lantânio .....	37

3	Metodologia .....	40
3.1	Área de estudo.....	40
3.1.1	Clima da bacia hidrográfica do rio Piranhas-Açu .....	42
3.1.2	Uso e ocupação do solo .....	42
3.2	Amostragem e caracterização inicial .....	44
3.3	Ensaio realizado para avaliar o efeito do pH na adsorção de $\text{PO}_4^{3-}$ pela bentonita modificada com lantânio. ....	46
3.3.1	Metodologia A- ajuste de pH (NaOH e/ou HCl) e realização dos ensaios. ....	48
3.3.2	Metodologia B - ajuste de pH ( $\text{CaCO}_3$ ) e realização dos ensaios. ....	49
3.4	Ensaio realizado para avaliar a interferência das substâncias húmicas na adsorção de $\text{PO}_4^{3-}$ pela argila bentonita modificada com lantânio. ....	50
4	Resultados e discussão .....	52
4.1	Caracterização inicial da água do reservatório artificial de Gargalheiras.....	52
4.2	Avaliação do efeito do pH na adsorção de $\text{PO}_4^{3-}$ pela argila bentonita modificada com lantânio .....	54
4.2.1	Metodologia A – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl.....	54
4.2.2	Metodologia B – ajuste do pH com $\text{CaCO}_3$ .....	62
4.3	Avaliação da interferência das substâncias húmicas na adsorção de $\text{PO}_4^{3-}$ pela argila bentonita modificada com lantânio. ....	64
5	Conclusões e considerações finais .....	67
6	Bibliografia .....	68

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação gráfica da classificação da seca no Brasil, (fonte: CPTEC/INPE, 2017).....	20
Figura 2 - Ciclo do fósforo.....	27
Figura 3 - Demonstração da modificação sofrida pela argila bentonita, quando modificada com lantânio. ....	38
Figura 4 - Demonstração da ligação iônica entre o elemento lantânio, presente na estrutura da argila, e os íons de ortofosfato na água.....	39
Figura 5 - a) argila, b) lantânio, c) Grânulos da argila modificada com lantânio (Phoslock). ....	39
Figura 6 - Imagens aéreas do reservatório de Gargalheiras: a) período seco, b) período chuvoso. (imagem adaptada por Izabel P.) .....	40
Figura 7 - Bacia hidrográfica do Rio Piranhas-Açu, (fonte: AESA, 2016). ....	41
Figura 8 - Uso e ocupação do solo na hidrográfica do rio Piranhas-Açu (adaptado ANA., 2013).....	43
Figura 9 - Necessidade hídrica totais (%; m <sup>3</sup> . s) do rio Piranhas-Açu (ANA, 2014).....	43
Figura 10 - Mapa e localização do ponto de colheita das amostras no reservatório Gargalheiras, Rio Grande do Norte, Brasil (adaptada por Izabel P.). ....	44
Figura 11 - Esquema de amostragem: a) local de amostragem; b) recolha das amostras; c) armazenamento para transporte das amostras não filtradas; d) amostras pré-filtradas. ....	45
Figura 12 - Esquema geral do trabalho laboratorial sobre o efeito do pH na adsorção do PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> pela argila bentonita modificada com lantânio. ....	47
Figura 13 - Esquema geral do trabalho laboratorial sobre a interferência das substâncias húmicas na adsorção do PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> pela argila bentonita modificada com lantânio.....	50
Figura 14 - Resultados do comportamento do pH no ensaio de curta duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl: a) controle; b) tratamento (n=3, p>95%). ....	55
Figura 15 - Resultados do comportamento do pH no ensaio de longa duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl: a) controle; b) tratamento (n=3, p>95%). ....	55

Figura 16 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras de controlo: a) inicial e b) final (n=3, p>95%).	56
Figura 17 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras tratadas: a) inicial e b) final (n=3, p>95%).	56
Figura 18 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de longa duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras de controlo: a) inicial e b) final (n=3, p>95%).	56
Figura 19 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de longa duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras tratadas: a) inicial e b) final (n=3, p>95%).	56
Figura 20 - Resultados do comportamento do pH no ensaio de curta duração do teste2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl: a) controlo; b) tratamento (n=3, p>95%).	58
Figura 21 - Resultados do comportamento do pH no ensaio de longa duração do teste 2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl: a) controlo; b) tratamento (n=3, p>95%).	58
Figura 22 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras de controlo: a) inicial e b) final (n=3, p>95 %).	59
Figura 23 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras tratadas: a) inicial e b) final (n=3, p>95%).	59
Figura 24 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de longa duração no teste 2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras de controlo: a) inicial e b) final (n=3, p>95%).	59
Figura 25 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de longa duração no teste 2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras tratadas: a) inicial e b) final (n=3, p>95%).	59
Figura 26 - Resultados do comportamento do pH no teste 3 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl: a) controlo; b) tratamento (n=3, p>95%).	60



Figura 27 - Níveis de concentração de fosfato no teste 3 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras tratadas: a) inicial e b) final (n=3, p>95%). .....	61
Figura 28 - Níveis de concentração de fosfato no teste 3 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras de controle: a) inicial e b) final (n=3, p>95%). .....	61
Figura 29 - Resultados do comportamento do pH no teste 4 – ajuste de pH com CaCO <sub>3</sub> : a) controle; b) tratamento (n=3, p>95%).....	62
Figura 30-- Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 4 – ajuste de pH com CaCO <sub>3</sub> , nas amostras de controle: a) inicial e b) final (n=3, p>95%)....	63
Figura 31 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 4 – ajuste de pH com CaCO <sub>3</sub> , nas amostras tratadas: a) inicial e b) final (n=3, p>95%).....	63
Figura 32 - Absorvâncias observadas nas várias diluições da amostra (n=3, p>95%). .....	66
Figura 33 - Níveis de concentração de fosfato nas amostras, no a) início e b) fim do ensaio (n=3, p>95%). .....	66

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Categorias de intensidade de um evento de seca a partir do Standard Precipitation Index (SPI), (fonte: CPTEC/INPE, 2017). .....	20
Tabela 2 - Classificação do estado trófico segundo o Índice e Carlson modificado para lagos e reservatórios (Lamparelli, 2004). .....	28
Tabela 4 - Preparação das diluições das diferentes concentrações de substâncias húmicas em água enriquecida com solução SRP - KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (5mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> . L <sup>-1</sup> ). .....	51
Tabela 5 - Caracterização físico-químico do reservatório artificial de Gargalheiras.....	52
Tabela 6 - Resultados obtidos no teste 1 (ensaio de curta duração) – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, em amostra de água do reservatório artificial de Gargalheiras (n=3, p>95%). .....	54
Tabela 7 - Resultados obtidos no teste 1 (ensaio de longa duração) – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, em amostra de água do reservatório artificial de Gargalheiras (n=3, p>95%). .....	54

Tabela 8- Resultados obtidos no teste 2 (ensaio de curta duração) – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, em amostra de água do reservatório artificial de Gargalheiras (n=3, p>95%).	57
Tabela 9 - Resultados obtidos no teste 2 (ensaio de longa duração) – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, em amostra de água do reservatório artificial de Gargalheiras (n=3, p>95%).	57
Tabela 10 - Resultados obtidos no teste 3 (ensaio de curta duração) – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, em amostra de água destilada (n=3, p>95%).	60
Tabela 11 - Resultados obtidos no teste 4 (ensaio de curta duração) – ajuste de pH com CaCO <sub>3</sub> , em água ultrapura (n=3, p>95%).	62
Tabela 12 - pH das amostras nas várias diluições de substâncias húmicas; Absorvâncias medidas; Concentrações iniciais e finais do PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , e respectivas taxas de remoção (n=3, p>95%).	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de Cálcio
CAPES	Centro Anhanguera de Promoção e Educação Social – Cooperação
CE	Condutividade Elétrica
Cla	Clorofila a
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONT	Controlo
COP	Carbono orgânico particulado
COT	Carbono orgânico total
ELISA	Estudos Limnológicos no Semiárido
ETR	Elemento de terra rara
FRD	Fósforo Reativo Dissolvido
HCl	Ácido Clorídrico
IET	Índice de Estado Trófico
IET (DS)	Índice de estado trófico para o disco de Secchi
IET (PSR)	Índice de estado trófico para o fósforo reativo solúvel
IET (PT)	Índice de estado trófico para o fósforo total
IPBeja	Instituto Politécnico de Beja
IQA	Índice de qualidade da água
LARHISA	Laboratório de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
LMB	Lanthanum modified bentonite (Argila bentonita modificada com lantânio)
ln	Logaritmo natural
NaOH	Hidróxido de Sódio
N <sub>2</sub>	Nitrito

$\text{NH}_4^+$	Iões amónio
nm	Nanómetro
$\text{NO}_3^-$	Nitrato
NT	Azoto total
NTU	Unidades Nefelométricas de Turbidez
OD	Oxigênio Dissolvido
P	Fósforo
PE	Pernambuco
$\text{PO}_4^{3-}$	Fosfato
$\text{P}_{\text{total}}$	Fósforo Total
SAH	Substâncias Húmicas Aquáticas
SH	Substâncias Húmicas
SPI	Standard Precipitation Index (Índice de precipitação)
SRP	Soluble reactive phosphorus (Fosfato Reativo Solúvel)
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
VMA	Valor máximo admitido

# 1 Introdução

Por muito tempo o ouro, a prata e outros metais preciosos foram considerados os maiores tesouros do mundo, com a descoberta do petróleo este foi considerado ouro preto e fonte das maiores riquezas que poderia ser extraída das profundezas da terra. Na atualidade, sabemos que afinal a maior riqueza que possuímos está e sempre esteve a vista de todos: a água, sendo ignorada, não valorizada e até maltratada. Hoje, a qualidade da água é tema de estudos, assim como é objeto de pesquisas incessantes, relacionadas com a prevenção e recuperação desta fonte de vida preciosa. A existência de vida na terra depende da água e deste fato deriva a importância da preservação dos recursos hídricos existentes e a necessidade de recuperar zonas aquáticas degradadas. Neste contexto a recuperação da qualidade da água tem originado vários estudos e projetos por todo o mundo.

O Brasil é um dos países com maior reserva de água do mundo (13.8%). O nordeste brasileiro dispõe apenas de 3% da água disponível em território nacional e conta com uma distribuição desigualitária (onde, 2 bacias perenes comportam 78% da água disponível na região e 22% são formadas por rios intermitentes). Este facto reflete o grave problema de escassez de água na região Semiárida, acrescida, ao fato de ser uma região periodicamente assolada por períodos de seca severas. Estes fatores contribuem de forma direta na qualidade das águas dos reservatórios artificiais da região (Brito, *et al.*, 2007).

Um dos principais problemas observados nos reservatórios artificiais é o fenómeno de processos de eutrofização (excesso de nutrientes, principalmente fósforo e azoto, na coluna de água aumentando a produção primária e a biomassa algal), sendo estes intensificados não só pelas ações antrópicas, mas também, pela diminuição dos níveis de água decorrentes dos longos períodos de seca. A entrada de nutrientes, a partir das bacias de drenagem modificadas pelo uso e ocupação antrópica, é um dos principais fatores que contribuem para a intensificação do processo de eutrofização.

Tendo em conta a indução de mudanças profundas na estruturação de comunidades fito planctónicas, com tendência a dominância de cianobactérias, como observado em vários estudos efetuados na região Semiárida, acrescido da preocupante capacidade de alguns grupos de cianobactérias produzirem toxinas nocivas à saúde humana, a eutrofização nos reservatórios artificiais no Semiárido brasileiro é um dilema que urge encontrar uma solução (Lima, 2016).

O reservatório artificial de Gargalheiras, oficialmente conhecido por Marechal Dutra, situado no município de Acari, a 228 km de Natal, Rio Grande do Norte, localizado na bacia hidrográfica do rio Piranhas-Açu tem capacidade para armazenar 44 milhões de metros cúbicos de água, mas os anos seguidos de estiagem (desde 2012) fizeram seu nível volumétrico atingir menos de 0,2% da sua capacidade (Porpino, 2015). A semelhança de outros reservatórios artificiais, este sofre de graves problemas relacionados com o processo de eutrofização, e tem sido alvo de estudos científicos com o intuito de recuperar e/ou minimizar os efeitos causados pela eutrofização.

O do Grupo de Estudos Limnológicos no Semiárido (ELISA), do laboratório de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (LARHISA) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) vêm desenvolvendo pesquisas no âmbito da “*Restauração de mananciais eutrofizados através da Geo-engenharia*” com financiamento da CAPES (Centro Anhanguera de Promoção e Educação Social – Cooperação), cujo projeto tem como objetivo principal identificar a influência das mudanças climáticas na disponibilidade hídrica qualitativa do semiárido brasileiro (área de estudo: bacia hidrográfica Piranhas-Açu) através da avaliação da alteração dos dados climáticos, hidrológicos e de qualidade em função de eventos extremos. Assim como, apresentar uma abordagem experimental para a proposição de técnicas de mitigação frente à intensificação da eutrofização em eventos extremos. Tendo como meta final obter resultados que fornecerão informações necessários ao diagnóstico atual da bacia, em função do levantamento da disponibilidade hídrica e do atendimento das suas demandas, bem como as suas alterações em cenários futuros, subsidiando assim o planejamento de medidas efetivas e preventivas para promoção dos usos múltiplos e aproveitamento otimizado dos recursos hídricos.

Alguns dos estudos do grupo ELISA, abrange a utilização de uma argila ionicamente modificada, a argila bentonita modificada com lantânio (Oliveira, 2017; Silva, 2017), tema com o qual este estudo está vinculado.

## **1.1 Objetivo**

O objetivo do presente trabalho é: 1) avaliar o comportamento de diferentes pH após a aplicação da LMB numa água rica em fosfato; 2) verificar se estes influenciam a eficácia de remoção do  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 3) verificar a interferência das substâncias húmicas (SH) na eficácia de remoção do  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## 2 Enquadramento Teórico

### 2.1 A água e o Semiárido brasileiro

O Brasil está incluído entre os países de maior reserva de água doce do mundo (13,8%), contando com uma disponibilidade hídrica *per capita* com cerca de  $1.835 \text{ m}^3.\text{hab}^{-1}.\text{ano}^{-1}$ , na bacia hidrográfica do Atlântico Leste e aproximadamente  $628.938 \text{ m}^3.\text{hab}^{-1}.\text{ano}^{-1}$ , na bacia Amazônica (Freitas & Santos, 1999). Porém, devido às suas dimensões geográficas e diversidade climática, algumas regiões do país, sofrem graves problemas de escassez de água, como é o caso do Semiárido brasileiro (Brito, *et al.*, 2007).

Apenas 3% do total de água existente no país encontra-se na região Nordeste, sendo que 63% estão localizados na bacia hidrográfica do rio São Francisco e 15% na bacia do rio Parnaíba, que juntos detêm 78% de água da região. As bacias dos rios intermitentes detêm apenas 22% da água da região e concentram-se em 450 açudes de grande porte, cuja capacidade é superior a um milhão de metros cúbicos, entre os mais de 70 mil reservatórios artificiais existentes. A região Semiárida, conta ainda com aquíferos profundos, onde existem cerca de 100 mil furos, porém, a água destes, na sua maior parte, é salobra ou salgada, não sendo adequada nem para o consumo humano, nem para a maioria das atividades socioeconômicas (Brito, *et al.*, 2007).

O Semiárido brasileiro é caracterizado por ser uma região periodicamente assolada por períodos de secas severas. Existem diversas formas para definir um evento de seca, mas a mais geral é relacionada à deficiência de precipitação durante um período prolongado de tempo (em geral durante uma estação do ano ou mais). Isto resulta em déficit de água para diversas atividades humanas, tais como a agricultura, os recursos hídricos, o setor elétrico, etc. A figura 1 mostra a classificação da seca no Brasil, segundo o acrônimo em inglês *Standard Precipitation Index – SPI*, comumente utilizado para a monitorização de condições associadas a secas e excesso de chuva foi desenvolvido por McKee, *et al.* (1993).

Para a monitorização de secas a partir do SPI, são considerados apenas os valores negativos deste índice. Os valores típicos de SPI para caracterizar um evento de seca são mostrados na tabela 1, baseados na metodologia de monitorização de seca utilizada no *National Integrated Drought Information System* dos Estados Unidos da América, com cinco categorias que identificam a intensidade da seca (CPTEC/INPE, 2017).

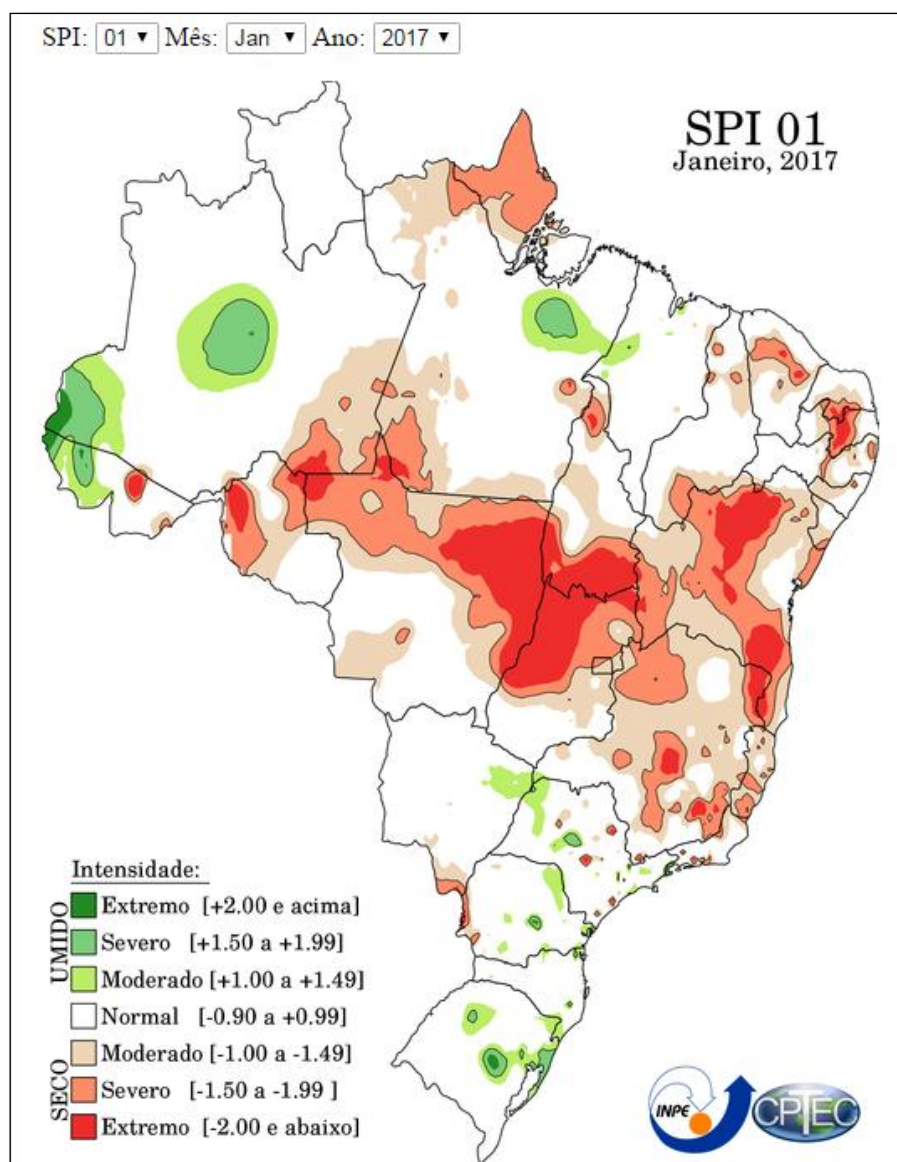


Figura 1 - Representação gráfica da classificação da seca no Brasil, (fonte: CPTEC/INPE, 2017).

Tabela 1 - Categorias de intensidade de um evento de seca a partir do Standard Precipitation Index (SPI), (fonte: CPTEC/INPE, 2017).

Categoria	Intensidade	Limiares de SPI
D0	fraca	-0,5 a -0,7
D1	moderada	-0,8 a -1,2
D2	severa	-1,3 a -1,5
D3	extrema	-1,6 a -1,9
D4	excepcional	-2,0 ou menor



Devido aos eventos de seca ocorridas na região Semiárida, intervenções humanas foram necessárias desde o início do século XX. Até meados da década de 90, a região Semiárida foi alvo de desenvolvimento de um dos maiores programas de construção de reservatórios artificiais do mundo (mais de 70 mil açudes construídos). A construção destes reservatórios artificiais foi vital para o desenvolvimento socioeconómico da região, entretanto não foi acompanhada de uma política de gestão adequada resultando assim, numa baixa eficiência de utilização e com impactos económicos positivo pouco significativo (Freitas, 2008).

A construção de reservatórios artificiais pode ser considerada como sendo a principal solução encontrada para enfrentar os problemas de escassez de água na região do Semiárido (Freire, 2007; Branco & Sinisgalli, 2011; Oliveira, 2012; Arruda, 2015). Em muitos casos a escassez de água gera a necessidade de promover o transporte da água de lugares cada vez mais distante, de forma a garantir o abastecimento de água para consumo humano aos grandes centros urbanos e permitir o desenvolvimento de atividades produtivas. Na região Semiárida existem duas estações bem definidas: a seca e a cheia. O período de seca marcado por 8 a 9 meses do ano (maio a janeiro/fevereiro), com a estiagem prolongada, que promove grande evaporação e considerável redução do volume de água nos reservatórios artificiais. O período de cheia é caracterizado por chuvas torrenciais e taxas pluviométricas que variam de 400 a 800 mm anuais. Os períodos alternados de seca e cheia, juntamente com outras particularidades climáticas da região intensificam a acumulação de sais e nutrientes, tornando os reservatórios artificiais, inseridos nessa região, mais vulneráveis a processos de eutrofização (Batista, *et al.*, 2013).

Barbosa, *et al.* (2012), citado por Mendes, *et al.* (2016), referem que a região Semiárida tem como sua principal característica os baixos índices pluviométricos (valor médio anual  $\approx 600 \text{ mm.ano}^{-1}$ ). Segundo Brito, *et al.* (2007), as regiões que possuem estação chuvosa curta, são marcadas por um total de precipitação inferior aos índices de evapotranspiração (a evaporação varia de  $1000 \text{ mm.ano}^{-1}$  no litoral da Bahia e Pernambuco (PE), atingindo  $2000 \text{ mm.ano}^{-1}$  no interior, sendo que na área de Petrolina – PE, pode chegar a  $3000 \text{ mm.ano}^{-1}$ ). Uma consequência destas características são os ecossistemas aquáticos intermitentes ou que perdem grande parte de seu volume de água durante a estação seca, provocando alterações no estado trófico do sistema e consequente perda de qualidade da água.

O baixo índice pluviométrico e a elevada taxa de evapotranspiração são os agentes de perturbação naturais mais importantes destes ecossistemas e exercem forte influência: 1) na concentração de nutrientes, 2) no intercâmbio de água superficial e da zona ripícola, 3) nas comunidades de perifiton, macrófitas, macroinvertebrados, peixes e na população ribeirinha (Tundisi & Tundisi, 2015; Moachini, 1999).

Atualmente, os ecossistemas da região Semiárida têm passado por períodos de alterações climáticas extremas, que associados aos fenômenos de eutrofização causam efeito de ampliação, em ambos os sistemas (Horn, *et al.*, 2015).

A escassez de recursos hídricos, contribui para: 1) assoreamento de rios e reservatórios artificiais; 2) erosão do solo; 3) perda da biodiversidade; 4) alterações nos níveis da água e no ciclo hidrológico; 5) expansão de doenças causadas por meio de veiculação hídrica e toxicidade. É também um fator determinante no desenvolvimento socioeconômico das localidades presentes nas regiões Semiáridas (Bezerra, 2002). A carência de recursos hídricos durante os últimos anos tem acelerado a construção de reservatórios artificiais para usos múltiplos da água (Wiegand, *et al.*, 2016). Os reservatórios artificiais estão sujeitos a diversos processos físicos, químicos e biológicos, que causam severas transformações na qualidade da água dos mesmos. Um dos mais importantes fenômenos que se desenvolve nos reservatórios artificiais, e que é determinante na sua qualidade de água são os processos de eutrofização (Araújo, *et al.*, 2013).

Torres, *et al.* (2007) citado por Bezerra, *et al.* (2014), afirmam que as estimativas das cargas de sedimentos e nutrientes transportados pelos rios para os reservatórios artificiais são informações essenciais quer para a gestão adequada dos recursos hídricos, quer para à recuperação de ambientes eutrofizados. Por sua vez, Freitas, *et al.* (2011), referem que para monitorar a qualidade da água dos reservatórios artificiais é importante estimar as cargas externas de nutrientes.

## **2.2 Importância da qualidade da água**

Considerando, a já existente escassez de água que impinge o uso destas águas, independente da sua qualidade e a preocupante tendência de a carência de água aumentar nos cenários futuros devido às alterações climáticas que se apresentam em diversos estudos para a região, torna-se imperativo encontrar soluções que permitam tornar estas águas em

fontes de água seguras e livres de contaminação que ponham em causa a saúde pública das populações locais.

A água na biosfera faz parte de um ciclo denominado ciclo hidrológico. Este, consiste basicamente num processo contínuo de transporte de massas de água do oceano para a atmosfera e desta, através de precipitações, escoamento (superficial e subterrâneo) novamente ao oceano. No contexto da Limnologia, o estudo do ciclo hidrológico assume importância na medida em que tem influência direta na distribuição e extensão das massas de água continentais. Em muitas regiões, o ciclo hidrológico tem sofrido grandes alterações, especialmente nas últimas décadas. Estas alterações resultam das diferentes formas de ações antropogénicas sobre o ambiente como, por exemplo: urbanização, dragagem de extensas áreas inundadas, desflorestamento e construção de grandes reservatórios artificiais (Esteves, 2011).

Dentro dos ciclos biogeoquímicos englobados pela Limnologia, o ciclo do carbono é aquele que tem maior destaque devido sua complexidade e abrangência. O carbono orgânico de um ecossistema aquático pode ser agrupado em duas categorias: carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (COP). O COD origina-se principalmente da decomposição de plantas e animais e a partir de produtos de excreção destes organismos (carboidratos, lipídios, proteínas, enzimas, peptídeos, aminoácidos, vitaminas, antibióticos e toxinas). O COP é constituído pelo carbono orgânico particulado da biota (fitoplâncton, zooplâncton e bactérias) e pelo carbono orgânico particulado detrítico (material orgânico em suspensão, detrito orgânico particulado etc.), sendo que o COP da biota corresponde a uma pequena fração do COP total. A soma dos COD e COP corresponde ao carbono orgânico total (COT), (Pacheco, *et al.*, 2004). O COD influencia a dinâmica dos ecossistemas aquáticos de várias maneiras, nomeadamente: 1) desempenha um importante papel como fonte de energia para bactérias e algas cianofíceas, sendo, portanto, importante na cadeia alimentar; 2) atua como agente de interferência na fotossíntese dos organismos aquáticos. Esta interferência ocorre principalmente através das alterações qualitativas e quantitativas da radiação na coluna de água; 3) atua também como agente precipitador de nutrientes importantes para a produção primária, no qual se pode citar o cálcio, que na presença de ácidos húmicos pode precipitar na forma de humato de cálcio ( $\text{Ácido húmico} + \text{Ca} (\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca-humato} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ); 4) atua como importante agente complexador de metais, especialmente metais como: cádmio (Cd), zinco (Zn), cobre (Cu), Níquel (Ni), chumbo (Pb), cobalto (Co), manganês (Mn), manganésio (Mg),

crômio (Cr). Uma vez complexados ao COD, os metais são arrastados para o sedimento. Segundo Stevenson (1994), citado por Sloboda (2007), O COD pode, de uma maneira geral, ser classificado em dois grupos: 1) as Substâncias Não – Húmicas (SNH), que apresenta natureza definida e são compostas por aminiácidos, carboidratos, proteínas, ácidos orgânicos, ceras e resinas de baixa massa molecular; 2) as Substâncias Húmicas (SH) que são classificadas como substâncias orgânicas biogênicas, popieletrolíticas com propriedades similares à de biocolódes, de coloração escura, heterogeneas, elevada massa molecular, estrutura complexa e indefinida.

### **2.2.1 As substâncias húmicas (SH)**

As substâncias húmicas segundo Stehlickova (2009), citado por Botero (2010) possuem uma quantidade de grupos funcionais em suas estruturas, passíveis às interações que beneficiem processos de biodisponibilidade de nutrientes e contaminantes para o ambiente.

As substâncias húmicas aquáticas (SHA) podem ser formadas diretamente no meio aquático por decomposição de plantas e pela atividade sintética de microrganismos e/ou as substâncias húmicas (SH) encontradas em solos e sedimentos que podem ser transportadas para as águas naturais por processos de escoamento superficial (Rocha & Rosa, 2003).

As SH são os principais constituintes da fração orgânica em lagos. Estes compostos têm sua origem limnética a partir das comunidades planctônicas (especialmente fitoplâncton) e na região litorânea a partir das comunidades de macrófitas aquáticas (Esteves, 1998).

Com base na solubilidade em meio aquoso, as SH podem ser classificadas em 3 frações principais: 1) os ácidos húmicos consistem na fração das SH solúvel em meio alcalino diluído e que precipita de soluções aquosas quando há uma diminuição do pH (solúvel em  $\text{pH} \geq 2$ ); 2) os ácidos fúlvicos é a fracção solúvel em toda faixa de pH; 3) a húmina é a fração não extraída por meio ácido ou meio alcalino diluído, ou seja, consiste na fração das SH insolúvel em qualquer intervalo de pH (Sloboda, *et al.*, 2009).

As três frações húmicas diferem quanto à massa molecular e quantidade de grupos funcionais, tendo os ácidos Fúlvicos a massa molecular mais baixa, maior quantidade percentual de oxigénio e menor conteúdo de carbono e nitrogénio que as outras frações húmicas (Thurman & Malcolm, 1981).

As SH são os principais constituintes da fração orgânica em águas naturais, sedimentos e solos. As interações físicas e químicas entre SH e outros componentes, naturais ou não, podem afetar o pH e o potencial redox de solos, sedimentos e águas. Podem também alterar a concentração, a biodisponibilidade e o transporte de metais e compostos orgânicos nos ecossistemas.

### **2.2.2 O pH da água**

O pH é a medida do balanço ácido de uma solução, definida como o logaritmo negativo da concentração de íões de hidrogénio (Lopes & Magalhães, 2010). A escala de pH varia de 0 a 14, sendo que os valores abaixo de 7 e próximos de zero indicam aumento de acidez, enquanto os valores de 7 a 14 indicam aumento da alcalinidade. Os valores de pH estão relacionados a fatores naturais, como dissolução de rochas, absorção de gases atmosféricos, oxidação da matéria orgânica, fotossíntese, e fatores antropogénicos (Sperling, 2005). A variabilidade natural dos valores de pH, podem decorrer da variação de dissolução de matéria orgânica e das oscilações de temperatura e radiação solar.

O pH da água, é um parâmetro importante, pois exerce influência que pode ser significativa, visto apresentar o terceiro peso mais elevado no cálculo do Índice de qualidade da Água (IQA), além de sua grande variabilidade natural, decorrente da variação de dissolução de matéria orgânica e das oscilações de temperatura e da radiação solar. O pH afeta o metabolismo de várias espécies aquáticas e as alterações nos valores de pH também podem aumentar o efeito de substâncias químicas que são tóxicas para os organismos aquáticos (Lopes & Magalhães, 2010)..

Outros parâmetros considerados importantes para classificação da qualidade da água superficial são: oxigénio dissolvido (OD), coliformes fecais (CF), carencia bioquímica de oxigénio (CBO<sub>5</sub>), nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), fosfatos (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), temperatura (T°), turbidez e resíduos totais (IGAM, 1994).

### **2.2.3 Dinâmica do fósforo nos sistemas aquáticos**

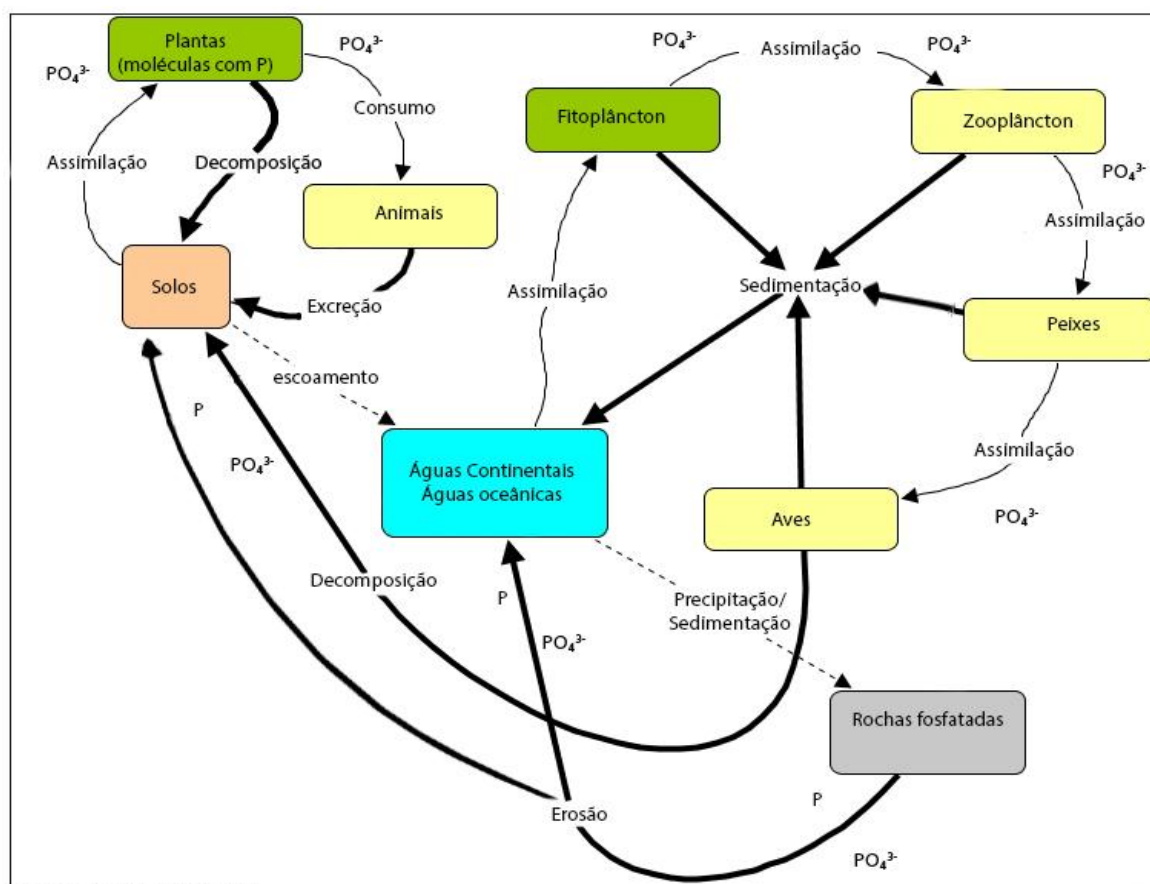
A partir da primeira metade do século XX, a Europa, os Estados Unidos da América e o Canadá, têm vindo a desenvolver pesquisas e programas para controlo e gestão do estado trófico, dos lagos, reservatórios artificiais e estuários (Tundisi, 2003).

A legislação brasileira (CONAMA, 1996) estabelece como critério para o controle de processos de eutroficação das águas superficiais que o teor de fósforo total ( $P_{\text{total}}$ ) não pode exceder a  $0,025 \text{ mg. L}^{-1}$ . De acordo com o estudo realizado por Correl (1998), o nível crítico do fósforo é de  $0,020 \text{ mg. L}^{-1}$ . A adoção do  $P_{\text{total}}$  como parâmetro de referência, resultou da dificuldade de se estabelecer com precisão a concentração crítica de fósforo dissolvido na água assim como das dificuldades metodológicas.

A disponibilidade do fósforo (P) na água depende da interação qualitativa e quantitativa entre os sedimentos e a água, no espaço e no tempo (Reynolds & Davies, 2001). A sua dinâmica interfere na qualidade da água e é interferida por ela.

O ciclo do P (figura 2) no solo envolve as plantas, os animais e os microrganismos. Incluem-se nesse sistema processos de absorção pelas plantas, reciclagem pelos resíduos de plantas e animais, reciclagem biológica pelos processos de mineralização-imobilização, reações de sorção pelas argilas e óxidos e hidróxidos do solo e solubilização de fosfatos pela atividade de microrganismos e plantas (Klein & Agne, 2012).

Devido as concentrações de fosfato serem de um modo geral baixas, a formação de complexos que envolve catiões principais e aniões fosfatados terá pouco efeito sobre a distribuição dos iões metálicos, podendo, no entanto, ter um efeito significativo sobre a distribuição do fosfato (Wetzel, 1993). A solubilidade do fosfato de alumínio ( $\text{AlPO}_4$ ) é mínima a pH 6, aumentando para valores de pH superiores e inferiores àquele. O fosfato férrico ( $\text{FePO}_4$ ) comporta-se de maneira semelhante, sendo um pouco mais solúvel que o  $\text{AlPO}_4$ . Em solução aquosa em que não haja outros interferentes, a concentração de cálcio de  $40 \text{ mg. L}^{-1}$  limita a solubilidade do fosfato a aproximadamente  $10 \text{ } \mu\text{g. L}^{-1}$  a pH 7. Se o nível de cálcio for  $100 \text{ mg. L}^{-1}$  o equilíbrio máximo do fosfato baixa para  $1 \text{ } \mu\text{g. L}^{-1}$ . O aumento do pH leva à formação de carbonato de cálcio, o qual co-precipita o fosfato com os carbonatos. É conhecida a adsorção de fosfatos e polifosfatos às superfícies, particularmente às de minerais de argila (Wetzel, 1993) por ligação química dos aniões às arestas com cargas positivas das partículas de argila e por substituição de silicatos por fosfatos na estrutura da argila. Em geral os valores baixos de pH (entre 5 e 6 aproximadamente) favorecem a adsorção elevada de fosfato às argilas (Ferreira, 2003)



Adaptado de: ihmc cMAP TOOLS  
[http://cursa.ihmc.us/rid=1140977826420\\_353879985\\_5788/Ciclo%20Fosforo.cmap](http://cursa.ihmc.us/rid=1140977826420_353879985_5788/Ciclo%20Fosforo.cmap)

Figura 2 - Ciclo do fósforo.

As formas e as quantidades de fósforo no escoamento superficial são dependentes, entre outros fatores: 1) das fontes de poluição; 2) dos mecanismos de transferência de sedimento e fósforo e; 3) das transformações que ocorrem durante a trajetória.

## 2.2.4 Índice de Estado Trófico (IET)

A classificação do estado trófico de uma água superficial pode ser efetuada tendo em conta a concentração de fósforo total ( $P_{\text{total}}$ ), fósforo reativo dissolvido ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), azoto total (NT), carbono orgânico total (COT) e clorofila a (CLa). Com o intuito de facilitar a interpretação dos indicadores de nível trófico, Carlson (1977) desenvolveu uma fórmula que permite calcular e classificar o Índice do Estado Trófico (IET), permitindo assim, uma classificação de massas de água em diferentes graus de trofia. Tal fórmula tem vindo a sofrer adaptações, e a mais recente serve para calcular do IET modificado para lagos e reservatórios (Lamparelli, 2004):

$$IET (CLa) = 10 * \left( 6 - \frac{(0,92-0,34*(\ln CLa))}{\ln 2} \right) \quad \text{eq. [1]}$$

$$IET (P_{\text{total}}) = 10 * \left( 6 - \frac{(1,77-0,42*(\ln PT))}{\ln 2} \right) \quad \text{eq. [2]}$$

$$IET = \frac{[IET (P_{\text{total}}) + IET (CLa)]}{2} \quad \text{eq. [3]}$$

Onde:

$P_{\text{total}}$ : concentração de fósforo total medida à superfície da água, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ;

CLa: concentração de clorofila a medida à superfície da água, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ;

ln: logaritmo natural.

Sendo que o parâmetro clorofila a mostra a situação do sistema no tempo presente, enquanto o fósforo total serve como indicador de processos eutróficos acentuados que poderão surgir. Assim, o índice médio engloba, de forma satisfatória, a causa e o efeito do processo (CETESB, 2008).

No caso de não haver resultados para o fósforo total ou para a clorofila a, o IET será calculado com a variável disponível e considerado equivalente ao IET, devendo constar uma observação junto ao resultado, informando que apenas uma das variáveis foi utilizada (Lamparelli, 2004). Os limites estabelecidos para as diferentes classes de trofia em lagos e reservatórios artificiais são apresentadas na tabela 2.

*Tabela 2 - Classificação do estado trófico segundo o Índice e Carlson modificado para lagos e reservatórios (Lamparelli, 2004).*

Estado Trófico	Critério	$P_{\text{total}} (\mu\text{g PO}_4^{3-}.\text{m}^3)$	Clorofila a ( $\mu\text{g}.\text{m}^3$ )
<b>Ultraoligotrófico</b>	$IET < 47$	$P \leq 8$	$CLa \leq 1,17$
<b>Oligotrófico</b>	$47 < IET \leq 52$	$8 < P \leq 19$	$1,17 < CLa \leq 3,24$
<b>Mesotrófico</b>	$52 < IET \leq 59$	$19 < P \leq 52$	$3,24 < CLa \leq 11,03$
<b>Eutrófico</b>	$59 < IET \leq 63$	$52 < P \leq 120$	$11,03 < CLa \leq 30,55$
<b>Supereutrófico</b>	$63 < IET \leq 67$	$120 < P \leq 233$	$30,55 < CLa \leq 69,05$
<b>Hipereutrófico</b>	$IET > 67$	$233 < P$	$69,05 > CLa$

Considera-se que uma massa de água é ultraoligotrófica quando a massa de água é límpida, de produtividade muito baixa e concentrações insignificantes de nutrientes que não acarretam prejuízos aos usos da água.

Oligotrófica, quando a massa de água é límpida, de baixa produtividade, e não ocorrem interferências indesejáveis sobre os usos da água, decorrentes da presença de nutrientes.



Mesotrófica, quando a massa de água apresenta produtividade intermediária, com possíveis implicações sobre a qualidade da água, mas em níveis aceitáveis, na maioria dos casos.

Eutrófica, quando a massa de água apresenta elevada produtividade em relação às condições naturais, com redução da transparência, em geral afetados por atividades antrópicas, nos quais ocorrem alterações indesejáveis na qualidade da água, decorrentes do aumento da concentração de nutrientes e interferências nos seus múltiplos usos.

Supereutrófica, quando a massa de água apresenta elevada produtividade em relação às condições naturais, de baixa transparência, em geral afetados por atividades antrópicas, nos quais ocorrem com frequência alterações indesejáveis na qualidade da água, como a ocorrência de episódios florações de algas, e interferências nos seus múltiplos usos.

Hipereutrófica, quando a massa de água é afetada significativamente pelas elevadas concentrações de matéria orgânica e de nutrientes, com comprometimento acentuado nos seus usos, associado a episódios florações de algas ou mortandades de peixes, com consequências indesejáveis para seus múltiplos usos, inclusive sobre as atividades pecuárias nas regiões ribeirinhas (ANA, 2017).

## **2.2.5 Legislação brasileira e da bacia hidrográfica Piranhas-Açu**

### **Classes de água de acordo com a Legislação brasileira**

A Resolução CONAMA N° 357/2005 de 17 de março de 2005, alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011, define 13 classes de águas doces, salobras e salinas, tendo em conta parâmetros de qualidade e estabelecendo assim os usos múltiplos. As águas doces, podem ser classificadas em 5 classes:

I – Classe especial: águas destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.;

II – Classe 1: águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de

frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas;

III – Classe 2: águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de desporto e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e) à aquicultura e à atividade de pesca;

IV – Classe 3: águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; c) à pesca amadora; d) à recreação de contato secundário; e) à “dessedentação” de animais;

V – Classe 4: águas que podem ser destinadas: a) à navegação; b) à harmonia paisagística.

### **Resoluções respeitantes a bacia hidrográfica Piranhas-Açu**

A bacia do Piranhas-Açu passa por forte seca prolongada (desde 2012) com níveis muito baixos. Por isso, a ANA e os órgãos gestores estaduais de recursos hídricos vêm estabelecendo regras de restrição de uso, com o objetivo de garantir o atendimento ao abastecimento público e a “dessedentação” de animais. Foram publicadas as Resoluções Conjuntas nº 641/2014, 640/2015 e 1396/2016 que restringem os usos na Bacia. As duas últimas estabelecem restrições para usos não prioritários, como irrigação e aquicultura (ANA, 2017).

No período da realização das recolhas das amostras para o presente estudo a regra vigente é a Resolução Conjunta ANA/IGARN-RN/AESA-PB nº 1.396 de 21 de Novembro de 2016.

## **2.3 Processos de eutrofização**

A eutrofização caracteriza-se pelo aumento da produção de biomassa de algas, devido ao aumento da disponibilidade de nutrientes na água. O azoto (N) e o fósforo (P), são considerados os elementos reguladores deste processo, já que os demais nutrientes

essenciais normalmente estão presentes em quantidades não limitantes nas águas (Correll, 1998).

O azoto existe na água sob a forma molecular dissolvida ( $N_2$ ), compostos orgânicos como aminoácidos, aminas e proteínas, iões amónio ( $NH_4^+$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ) e nitrato ( $NO_3^-$ ). Este nutriente chega às massas de água pelas seguintes formas: precipitação, fixação de azoto na água/sedimentos e drenagem superficial e subterrânea, enquanto as perdas dão-se por fluxo efluente da bacia, redução de  $NO_3^-$  a  $N_2$  e perda permanente por sedimentação. O ciclo do azoto engloba um conjunto de processos bioquímicos, onde as várias formas de azoto são alteradas através de fixação, assimilação, oxidação e redução de natureza microbiana. A concentração de  $N_2$  varia em profundidade, consoante o grau de estratificação da massa de água, podendo ser menor nas zonas mais superficiais, devido a baixa solubilidade do  $N_2$ , que diminui com o aumento de temperatura, e maior nas zonas mais profundas devido a desnitrificação (Lopes, 2009). Segundo Wetzel (1993), citado por Lopes (2009), a decomposição de compostos azotados, pelas bactérias heterotróficas, origina a libertação de amónia ( $NH_4^+$ ). Em condições aeróbias, a concentração deste composto é normalmente baixa na água pois é utilizado por fitoplâncton e bactérias. Por outro lado, ocorre nitrificação, por determinadas bactérias quimioautotróficas, originando  $NO_2^-$  e  $NO_3^-$ . No hipolimnion de um lago eutrofizado, a nitrificação deixa de ocorrer devido à falta de oxigénio que se verifica, aumentando a concentração de  $NH_4^+$  nas zonas mais fundas da massa de água.

O fósforo tem um papel essencial no metabolismo e, quando comparado com outros elementos essenciais (carbono, azoto, hidrogénio, oxigénio, enxofre), é o menos abundante, comportando-se assim como elemento limitante para a produtividade biológica em águas interiores (Oliveira & Mendes, 2004). O  $P_{total}$  está presente nas águas nas formas particulada e dissolvida. O fósforo particulado encontra-se nos seres vivos, na forma de ácidos nucleicos, fosfoproteínas, ésteres de enzimas, vitaminas e fosfatos de nucleotícos, e em formas minerais resultantes da degradação de rochas e adsorvido à matéria orgânica morta. Por outro lado, o fósforo dissolvido pode ser constituído por ortofosfatos, polifosfatos, colóides orgânicos e ésteres fosfóricos. A afluência de fósforo a um lago resulta num aumento da produtividade primária do mesmo. (Wetzel, 1993). As trocas de fósforo na interface sedimentos-água são reguladas por reacções de oxidação/redução, que são dependentes do oxigénio existente, da solubilidade dos minerais, da actividade metabólica das bactérias e da turbulência resultante de processos físicos e bióticos.

Nas massas de água interiores, a distribuição da concentração de fósforo, em profundidade, apresenta uma curva ortograda acompanhando a curva ortograda de oxigênio, em lagos pouco produtivos, estratificados ou não. Por outro lado, as massas de água que apresentam curvas clinogradas de oxigênio, contêm teores de fósforo superiores nas camadas mais profundas do que à superfície nos períodos de estratificação. Este facto promove uma diferença qualitativa, uma vez que o fósforo do hipolimnion resulta da libertação de fósforo dos sedimentos, enquanto no epilimnion o fósforo encontra-se retido nos organismos e acompanha as flutuações de produtividade (Oliveira & Mendes, 2004). A restituição de fósforo, existente nos sedimentos, para a coluna de água está relacionada com a falta de oxigênio no hipolimnion, durante a estratificação de Verão. Nesta fase o ciclo do fósforo é controlado por processos químicos e não biológico, apesar da existência de bactérias nos sedimentos (*Pseudomonas*, *Bacterium*, *Chromobacterium*) que mobilizam o fósforo. As escorrências nas bacias hidrográficas são a principal fonte de fósforo nas massas de água, sendo que a sua concentração é condicionada pelo tipo de solo da bacia, e pelo seu uso. A concentração de fósforo nas escorrências deve-se à utilização de fertilizantes na agricultura (Lopes, 2009).

O fósforo é considerado o elemento chave para desencadeamento da eutrofização, pois algumas espécies de algas têm capacidade de fixar o azoto atmosférico tornando-se assim autossuficientes neste nutriente (Sperling, 1996). Vários autores, tem desenvolvido pesquisas a procura de determinar qual o nutriente limitante, para rios e reservatórios artificiais. Os autores Lee & Jones-Lee (1998), concluíram que o P é o nutriente limitante para o crescimento de fitoplâncton em reservatórios, assim como, os autores Chiaudani & Vighi (1974), citados por Lamparelli (2004), demonstraram em seu trabalho realizado em 26 lagos italianos que o fósforo era o nutriente limitante para processos de eutrofização nos ambientes estudados.

Durante o processo de eutrofização, devido ao aumento da produção primária, ocorre a decomposição da massa de algas mortas por organismos aeróbicos, aumentando o consumo do oxigênio da água, favorecendo o aumento de organismos anaeróbicos. O problema é que essa população não degrada completamente o material orgânico, originando assim produtos metabólicos intermediários como metano, etileno, ácido butírico e outras substâncias de baixa massa molecular, as quais são tóxicas aos organismos aeróbicos, ocorrendo a floração de cianobactérias e algas azuis.

O processo de eutroficação pode ser caracterizado como natural ou cultural conforme a origem dos poluentes (Tundisi, 2003; Esteves, 1998). A eutrofização natural resulta da afluência normal de azoto e fósforo, provenientes de fontes naturais num determinado ecossistema. Já a cultural é proveniente das fontes de poluição derivada de ações antrópicas, que por meio de escoamento superficial e/ou subterrâneo, atingem os ambientes aquáticos acelerando o processo natural de enriquecimento desses nutrientes, provocando um desequilíbrio ecológico no meio.

A eutrofização é um dos conceitos com maior relevância em ecologia aquática, mas a sua compreensão é ainda limitada, quando se consideram, os fundamentos teóricos e os mecanismos práticos para seu controlo nos diversos ecossistemas aquáticos, em virtude dos múltiplos fatores resultantes das peculiaridades locais e regionais (Lima, 2016). A eutrofização consiste no enriquecimento de nutrientes na massa de água, essencialmente por compostos de azoto e fósforo. Como consequência, existe um crescimento acelerado de algas e plantas superiores, que irá afetar a composição e abundância das espécies de organismos vivos presentes, provoca um declínio dos níveis de oxigénio, e promove uma degradação geral da qualidade da água (Santos, 2013).

### **2.3.1 Efeitos na qualidade da água devido a eutrofização**

Os efeitos causados na massa de água devido ao aumento de nutrientes, em especial N e P, que são macronutrientes essenciais para o desenvolvimento dos produtores primários, favorece o crescimento acelerado de macrófitas, algas e cianobactérias. As macrófitas aquáticas colonizam, em diferentes graus, a maioria dos ecossistemas aquáticos lóticos e lênticos. A sua importância ecológica tem sido enfatizada por vários pesquisadores e está relacionada basicamente ao aumento da heterogeneidade espacial, que propicia a criação de habitats para macroinvertebrados, aves e peixes; ao aumento da estabilidade da região litorânea e proteção das margens e, ainda, em determinadas circunstâncias, à retenção de nutrientes e poluentes.

No entanto, as elevadas taxas de produção primária e o rápido crescimento populacional de várias espécies de macrófitas favorecem a colonização de vastas áreas, podendo afetar os usos múltiplos de ecossistemas aquáticos. Situação que pode tornar-se paradoxal pois, ao mesmo tempo em que as macrófitas são reconhecidas como importantes do ponto de vista

ecológico, podem representar um risco para a utilização dos recursos hídricos (Thomaz, 2002).

Em qualquer massa de água do mundo existem algas, mas a reprodução destes microrganismos quando expostos a excesso de nutrientes, especialmente fósforo e azoto, é acelerado, podendo rapidamente formar verdadeiros tapetes verdes/castanhos na superfície da água, aumentando o consumo de oxigênio, diminuindo a entrada de luz, levando a morte de organismos presentes no meio. Esse “bloom” algal, irá incentivar as florações de cianobactérias. As cianobactérias são microrganismos procariontes, fotossintetizantes e aeróbios, que associados aos demais organismos fitos planctônicos, constituem a base da cadeia alimentar aquática e uma importante fonte de oxigênio, além de desempenhar um importante papel nos processos de ciclagem de nutrientes. Podem crescer em elevadas concentrações ( $>10^5$  -  $10^7$  células.ml<sup>-1</sup>) e comprometem a qualidade da água pela produção de exo-compostos como MIB (1,2,7,7-tetrametil-exo-biciclo-heptan-2-ol) e geosmina (trans-1,10-dimetil-trans-9-decalol) que conferem cor, odor e gosto desagradável à água. Algumas linhagens têm capacidade de produzir toxinas endocelulares que são libertadas durante a senescência e morte por lise celular (Oliveira, 2013), atingindo níveis tóxicos a partir de baixas concentrações (Chavez, *et al.*, 2008).

As cianotoxinas atingem a biota aquática, se bioacumulam nos tecidos animais e bio magnificam ao longo da cadeia alimentar. A exposição de seres humanos as cianotoxinas podem ocorrer por diversas vias: dérmica, inalação, ingestão oral, intravenosa (hemodiálise) e através da bioacumulação na cadeia alimentar (Calijuri, *et al.*, 2006). As ocorrências de intoxicações humanas pelo consumo oral de água contaminada com cianobactérias já foram descritas na Austrália, Inglaterra, Índia, Bangladesh, Rússia, Noruega, China, Estados Unidos, Canadá e África do Sul (Williams, *et al.*, 1997; Pinho, *et al.*, 2003; Hamilton, *et al.*, 2005). No Brasil, o estudo de Teixeira *et al.* (1993) demonstra uma forte correlação entre a ocorrência florações de cianobactérias, no reservatório de Itaparica (Bahia) e a morte de 88 pessoas, entre 200 pessoas intoxicadas, pelo consumo de água do reservatório, entre março e abril de 1988.

Em síntese, conforme apresentado em vasta revisão feita por Smith (2009) e citada por Wiegand (2015), os principais efeitos da eutrofização em águas interiores são: 1) aumento na produtividade e biomassa do fitoplâncton e de algas em lagos, reservatórios artificiais e rios; 2) mudança na composição algal, que poderão originar “blooms” de espécies incômodas, muitas das quais podem ser tóxicas ou pouco comestíveis; 3) aumento na

produtividade e biomassa do perifiton, e mudanças na sua composição; 4) mudanças na produtividade e biomassa de macrófitas; 5) aumento na produtividade e biomassa de consumidores aquáticos; 6) aumento na probabilidade de mortalidade de peixes; 7) decréscimo da transparência da água; probabilidade de maior intensidade de gosto, odor e problemas de filtração de águas superficiais; 8) depleção na concentração de oxigênio da água; acumulação de nutrientes dissolvidos em água profundas anóxicas; 9) diminuição do valor estético da água; 10) impactos econômicos negativos, incluindo o decréscimo dos valores de propriedades e redução dos usos recreativos; 11) possibilidade de aumento de risco e intensidade de doenças.

### **2.3.2 Conceito de nutriente limitante**

A capacidade de definir qual o nutriente limitante é crucial para o planejamento de formas de controle para prevenir/recuperar sistemas eutrofizados (Lamparelli, 2004).

De acordo com Smith (1998), citado por Mesquite (2009) o conceito de nutriente limitante, pode ser considerado o ponto de partida para o estudo de processos de eutrofização. Nutriente limitante é aquele que está presente no ambiente em quantidades menores do que os demais em relação à demanda do crescimento fitoplanctônico. Isto implica em dizer que um determinado nutriente pode ser o principal fator limitante ao crescimento de organismos fotossintetizantes em um dado ecossistema e que o crescimento desses organismos pode ser proporcional à taxa de fornecimento desse nutriente. Dessa forma, o controle da eutrofização poderá ser feito a partir do controle das cargas desse nutriente para o ecossistema. No entanto apesar do fósforo ser comumente considerado o elemento limitante ao crescimento do fitoplâncton em lagos e reservatórios temperados e tropicais, o azoto pode ocasionalmente ser limitante ao crescimento fitoplanctônico principalmente em ambientes com altas concentrações de fósforo. Assim como a disponibilidade de luz tende a ser mais limitante ao crescimento fitoplanctônico do que a disponibilidade de nutrientes, nos casos de se tratar de ambientes muito turvos e com elevadas concentrações de nutrientes (Huszar, *et al.*, 2006; Mazumder & Havens, 1998).

### **2.3.3 Princípios da recuperação de lagos**

A restauração e recuperação de lagos iniciou-se principalmente devido a problemas relacionados com a eutrofização, tais como, aumento da turbidez da água, crescimento

acelerado de cianobactérias e perda da biodiversidade. Os projetos de restauração de lagos usam variáveis fáceis de se avaliar, como o fósforo, o azoto total, a clorofila a, a profundidade do disco de Secchi e o material sólido em suspensão, sendo que estas variáveis são medidas antes e podem ser comparadas após a biomanipulação (Pereira, sd.).

Alguns trabalhos realizados em reservatórios artificiais de regiões de clima tropical e subtropical demonstraram que o crescimento fitoplanctônico é limitado pelas concentrações de fósforo que, por sua vez, regulam o processo de eutrofização destes sistemas (Salas & Martino, 2001; Lamparelli, 2004).

Alguns autores adotam a razão NT:P<sub>total</sub> em reservatórios artificiais tropicais e subtropicais brasileiros, como sendo 5:1 e 10:1. Quando a razão é inferior a 5:1 definem o azoto como limitante, e quando a razão é superior a 10:1 consideram o fósforo como limitante (Wiegand, 2015; Esteves, 2011). Estudos afirmam que o fósforo, o azoto, assim como, alguns metais podem ser considerado como nutrientes limitantes, porém consideram que fósforo é o fator limitante para o desenvolvimento do fitoplâncton (Wang & Wang, 2009; Wang, *et al.*, 2008; Lee & Jones-Lee, 1998; Chiaudani & Vighi, 1974), e, têm revelado que o foco para o controle da eutrofização pode estar na minimização do aporte de fósforo à massa de água (Wiegand, 2015; Schindler, *et al.*, 2008). Lagos eutrofizados apresentam diferentes respostas quanto à diminuição da afluência externa de fósforo. Alguns têm uma excelente capacidade de reverterem o processo da eutrofização imediatamente após a redução da carga externa. Outros se mantêm eutrofizados mesmo após drásticas reduções na afluência externa de P e requerem estratégias adicionais (Mesquita, 2009).

Exemplos bem sucedidos de gestão do problema da eutrofização requerem estudos aprofundados que permita o conhecimento da hidrodinâmica, das características morfométricas, levantamento do uso e ocupação do solo na bacia de drenagem e principalmente, a vontade política de querer as mudanças propostas pelos projetos de restauração como à construção de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), aterros sanitários, adequação ambiental e legal de atividades industriais na bacia de drenagem, replantio de vegetação ripícola e um longo processo de Educação Ambiental para a população.



## **2.4 Métodos de mitigação e de recuperação de sistemas eutrofizados**

Atualmente existem medidas de mitigação e de recuperação de sistemas eutrofizados, porém existem muitas restrições associadas às suas aplicações, como por exemplo: 1) remoção biológica de nutrientes, aplicável apenas para casos de fontes pontuais de poluição, essa medida corretiva poderá implicar desnitrificação, para remoção de azoto (N), o que, implica custos elevados, associado ao elevado consumo energético (custos químicos) e aos equipamentos; 2) tratamento químico, método passível de remobilização com o tempo e/ou alterações de pH, não é eficaz em baixas concentrações de fósforo e em ambientes naturais, está associado a instabilidade, por exemplo - coagulantes de Alumínio ou Ferro, além de instáveis, formam lamas, os algicidas químicos ou biológicos são insustentáveis e agregam elevado risco de impacto ambiental; 3) medidas mecânicas, como a utilização de arejamento mecanizado - promove custos energéticos elevados, a remoção da camada hipolimnética (zona profunda) rica em nutrientes é insustentável, a remoção da lama promove a ressuspensão de partículas e matéria orgânica que promovem aumento da turbidez e redução de oxigênio e não remove o fósforo reativo dissolvido.

O capeamento de sedimentos é uma medida que cria uma barreira imobilizando o P nos sedimentos. Minerais como a argila, são frequentemente utilizados para selar fisicamente os sedimentos da coluna de água. São compostos naturais ou modificados capazes de adsorver/precipitar o fósforo tem sido alvo de estudos (Spears, *et al.*, 2014). A argila natural ou modificada é um composto capaz de se ligar ao fosfato presente na coluna de água, aprisionando-o nos sedimentos, e impedindo assim a ressuspensão do  $\text{PO}_4^{3-}$ . Uma das principais vantagens na aplicação de argilas em lagos, é estas não levarem a acidificação da água, não sendo necessário o uso de tampões em águas com baixa alcalinidade (Silva, 2015).

### **2.4.1 Argila bentonita modificada com lantânio**

A Argila bentonita é gerada a partir de cinzas vulcânicas alteradas, cujo principal componente é a montmorilonita, um silicato hidratado de alumínio com alguma quantidade de magnésio, bastante eficiente na retenção de diversos contaminantes (Menezes, sd). Transporta uma forte carga iônica negativa, que é compensada pela adsorção de um catião (de sódio ou cálcio) para o interior da molécula, podendo assim, ser uma argila bentonita

sódica ou argila bentonita cálcica. A capacidade de trocas de íons, está na superfície, é entre as arestas e camadas que pode ocorrer troca de íons dissolvidos em solução aquosa, não havendo mudança na sua estrutura cristalina (León, 2002).

A argila bentonita pode ser sódica ou cálcica. Estas, embora semelhantes no estado inerte (seca), diferenciam muito quando ativas (em contato com líquidos). A argila bentonita sódica possui maior capacidade de troca catiónica, pois a sua carga negativa é mais elevada, o que lhe confere maior força de absorção. A argila bentonita cálcica, apresenta menor carga negativa, o que lhe confere, menos capacidade de absorção (León, 2002).

O lantânio é um elemento de terra rara (ETR) e apresenta elevada eficiência na remoção de fósforo, com uma razão molar de 1:1 (Douglas, *et al.*, 2000), ao ser incorporado a um mineral argiloso com elevada capacidade de troca iônica como a argila bentonita. Estudos para a recuperação de sistemas eutrofizados com recurso à remoção do fósforo solúvel utilizando argila ionicamente modificada, (Oliveira, 2017; Silva, 2017; Lürling, *et al.*, 2014) têm se revelado bastante eficazes.

A capacidade de troca (representado na figura 3) é o resultado da desigualdade de cargas na superfície das plaquetas de argila, a qual é compensada pelos cátions adsorvidos na superfície. Os cátions são trocados em soluções aquosas. Durante a preparação da argila modificada, os íons de lantânio são trocados pelos cátions adsorvidos pela superfície. O elemento fica localizado dentro da estrutura da argila, podendo então reagir com aniões fosfato presentes na água ou permanecer interno à estrutura sob uma ampla faixa de condições físico-químicas (Phoslock Europe GmbH, sd).

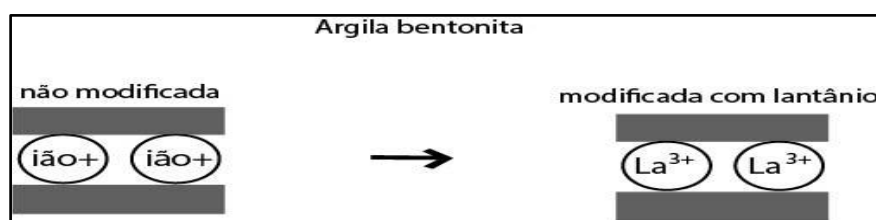


Figura 3 - Demonstração da modificação sofrida pela argila bentonita, quando modificada com lantânio.

A argila bentonita modificada com lantânio (LMB), denominada Phoslock®, é um produto natural desenvolvido na Austrália, pela CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation), com o intuito de reverter os processos de eutrofização em ecossistemas aquáticos, através da captura e imobilização do ortofosfato presente no sistema, considerando que este é o nutriente limitante no processo de eutrofização. Segundo o fabricante, o “Phoslock®” sedimenta e absorve mais de 95% do fósforo reativo

Dissolvido (FRD), presente na massa de água, ao estabelecer uma ligação iônica entre o lantânio presente na LMB e o fosfato forma-se raddofânio (Groves, 2007).

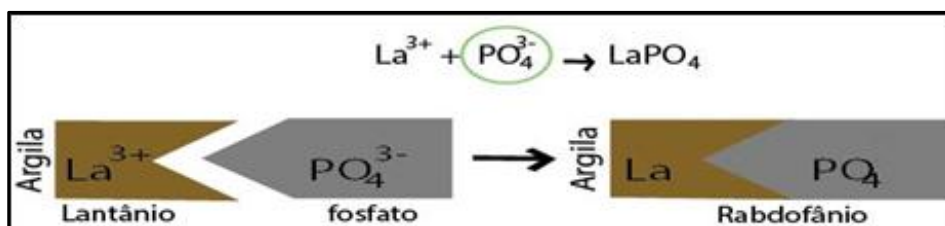


Figura 4 - Demonstração da ligação iônica entre o elemento lantânio, presente na estrutura da argila, e os iões de ortofosfato na água.

A decantação de Phoslock®” origina uma barreira (1 – 3 mm) capaz de adsorver o FRD libertado da água intersticial no sedimento. Uma vez aprisionado no sedimento, não há ressuspensão de fosfato na coluna de água, eliminando assim, essa via de entrada interna de fosfato no sistema. Com eficácia numa larga escala de pH (4 – 11) e tanto em condições aeróbias como anaeróbias. O produto é considerado apto para remover fosfatos tanto em ambientes de água-doce quanto marinhos (Lürling, *et al.*, 2014; Rosa, *et al.*, 2011; Ferreira & Marques, 2009).

De acordo com Nowak (2008) , após a aplicação de “Phoslock®” no Lago Silbersee (Alemanha) o  $P_{total}$  decaiu significativamente de 1,6 mg. L<sup>-1</sup> para 0,05 mg. L<sup>-1</sup> e não houve mais “booms” algais. Testes realizados pela Companhia de Abastecimento de Minas Gerais (COPASA), Brasil, atestam a eficiência do Phoslock® quer para a redução significativa de fosfato, quer da densidade de cianobactérias (clorofila a) como das microcistinas totais (Jardim, *et al.*, 2011).

A argila modificada com lantânio possui aspecto granuloso, com uma densidade variável consoante o grau de hidratação da argila. Na figura 5, apresenta-se uma imagem ilustrativa do aspecto da LMB, e na tabela 3 apresenta-se as características físico-químicas.



Figura 5 - a) argila, b) lantânio, c) Grânulos da argila modificada com lantânio (Phoslock).

Tabela 3 - Características físico-química da argila modificada com lantânio (Phoslock Water Solutions Ltd.).

REQUISITOS	OBSERVAÇÃO
Estado físico, cor e odor	Aparência a 20°C, 101.3 kPa: Grânulos com coloração bege-creme a castanho opaco; inodoro.
Densidade	2000-2 500 kg.m <sup>3</sup> e variável com o grau de hidratação
pH	7,0 a 7,5
Miscibilidade em água	Não determinada
Solubilidade em água e em outros solventes	Insolúvel (minerais de argila são altamente insolúveis em água)

### 3 Metodologia

#### 3.1 Área de estudo

A área de estudo do presente trabalho, é o reservatório artificial de Gargalheiras (figura 6), localizado na bacia hidrográfica do Rio Piranhas-Açu. Este reservatório é de extrema importância para o abastecimento de água aos municípios de Acari e Currais Novos.



Figura 6 - Imagens aéreas do reservatório de Gargalheiras: a) período seco, b) período chuvoso. (imagem adaptada por Izabel P.)

Foi construído em 1959, nas coordenadas geográficas 06°25'30"S e 36°36'09"W. Abrange uma área superficial de 8,05 km<sup>2</sup>, e possui uma capacidade máxima de 44,4 .10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> e um

volume morto de  $16. 10^5 \text{ m}^3$ . A profundidade média na cota máxima é de 5,5 m e a profundidade máxima é de 20 m. O tempo de residência da água é de cerca de 460 dias (Bezerra, *et al.*, 2014). No entanto, no período de recolha das amostras o reservatório se encontrava com 0,29% do seu volume máximo (ELISA), já abaixo do limite do volume morto, ou seja, abaixo do nível de captação, sendo considerado um recurso prioritário para consumo humano e dessedentação animal, segundo as regras em vigor.

O rio Piranhas-Açu, em condições naturais, é um rio intermitente, como a maioria dos rios do Semiárido nordestino, à exceção do rio São Francisco e do Parnaíba. A sua perenização ocorre através de reservatórios de regularização construídos pelo Departamento Nacional de Obras Contra a Seca (ANA, 2014). Esta bacia abastece de 147 municípios, sendo 45 municípios no Estado do Rio Grande do Norte e 102 municípios no Estado da Paraíba. A bacia hidrográfica conta com uma população total de 1.406.808 habitantes (Censo, 2010).

A bacia hidrográfica do rio Piranhas-Açu (figura 7), possui uma área de drenagem de 43.683 km<sup>2</sup> que está parcialmente inserida nos Estados da Paraíba (60%) e no Rio Grande do Norte (40%), (ANA, 2014)

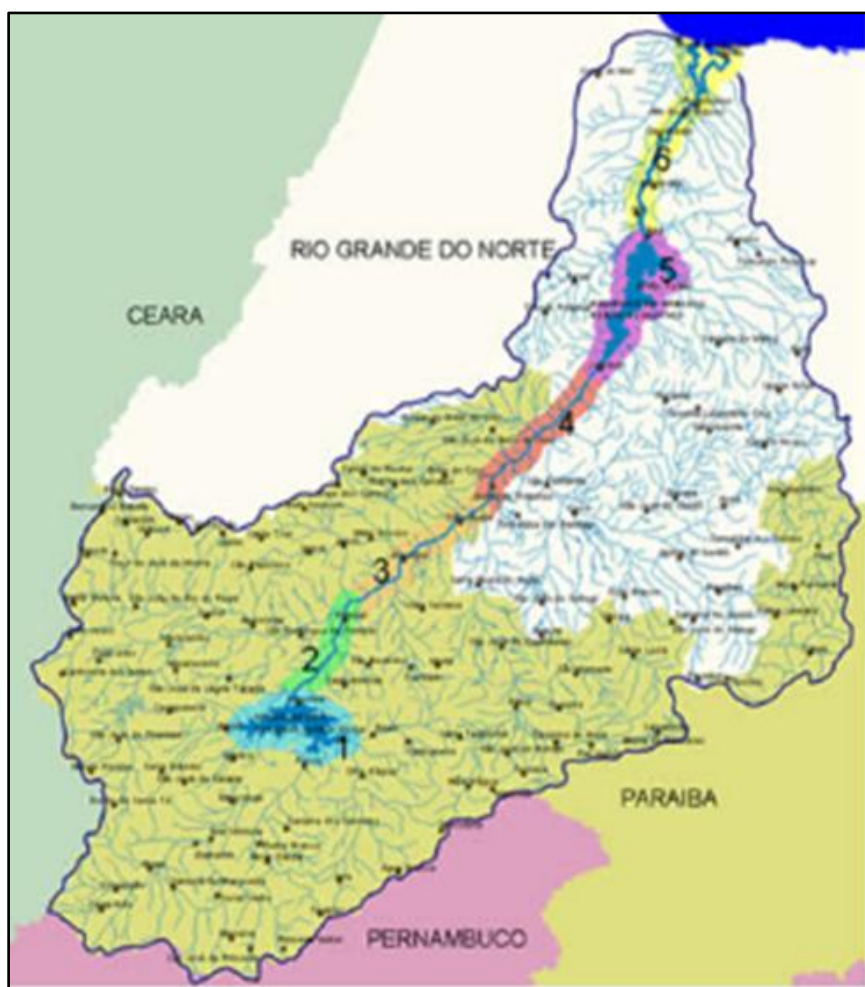


Figura 7 - Bacia hidrográfica do Rio Piranhas-Açu, (fonte: AESA, 2016).

### **3.1.1 Clima da bacia hidrográfica do rio Piranhas-Açu**

A bacia hidrográfica do rio Piranhas-Açu é caracterizada por dois tipos de climas: tropical e árido. O clima tropical ocorre na parte alta da bacia composta pelas sub-bacias do rio do Peixe, rio Alto Piranhas e Piancó, ambas convergindo no mesmo ponto exutório, Sítio Vassouras no município de Pombal, no Estado da Paraíba, enquanto o clima árido predomina na restante área da bacia (Schmidt & Mattos, 2013).

A precipitação é concentrada nos meses de fevereiro a maio, e é caracterizada pela sua elevada variabilidade. A distribuição espacial, apresenta um padrão de aumento do litoral para o interior da bacia com índices de pluviosidade entre 500 mm.ano<sup>-1</sup> e 1100 mm.ano<sup>-1</sup>.

A evaporação média Piche é de 2338 mm ano<sup>-1</sup> e a evapotranspiração, segundo os métodos de Hargreaves e Penman-Monteith, é da ordem de 1620 mm.ano<sup>-1</sup> e 1786 mm.ano<sup>-1</sup>, respetivamente. As maiores taxas de evapotranspiração ocorrem, de modo geral, no período de agosto a janeiro (ANA, 2014).

### **3.1.2 Uso e ocupação do solo**

No que respeita ao uso e ocupação do solo (figura 8), a maior parte da bacia (63% da área da bacia) é ocupada por vegetação remanescente de Caatinga. As áreas ocupadas por agricultura de regadio abrangem cerca de 544 km<sup>2</sup>, a área urbana ocupa 177 km<sup>2</sup>. Sendo a agropecuária, a agricultura e a pecuária atividades muito expressivas no setor económico da região, com grande destaque para a produção de regadio, que nasceu da necessidade de promover o desenvolvimento regional do Nordeste. As áreas agrícolas de regadio, denominadas difusas, estão localizadas principalmente nos solos aluviais dispersos em toda a bacia e ao longo dos principais rios perenizados pelos grandes reservatórios, nos quais se cultivam gêneros alimentícios e pastagens (ANA, 2014).



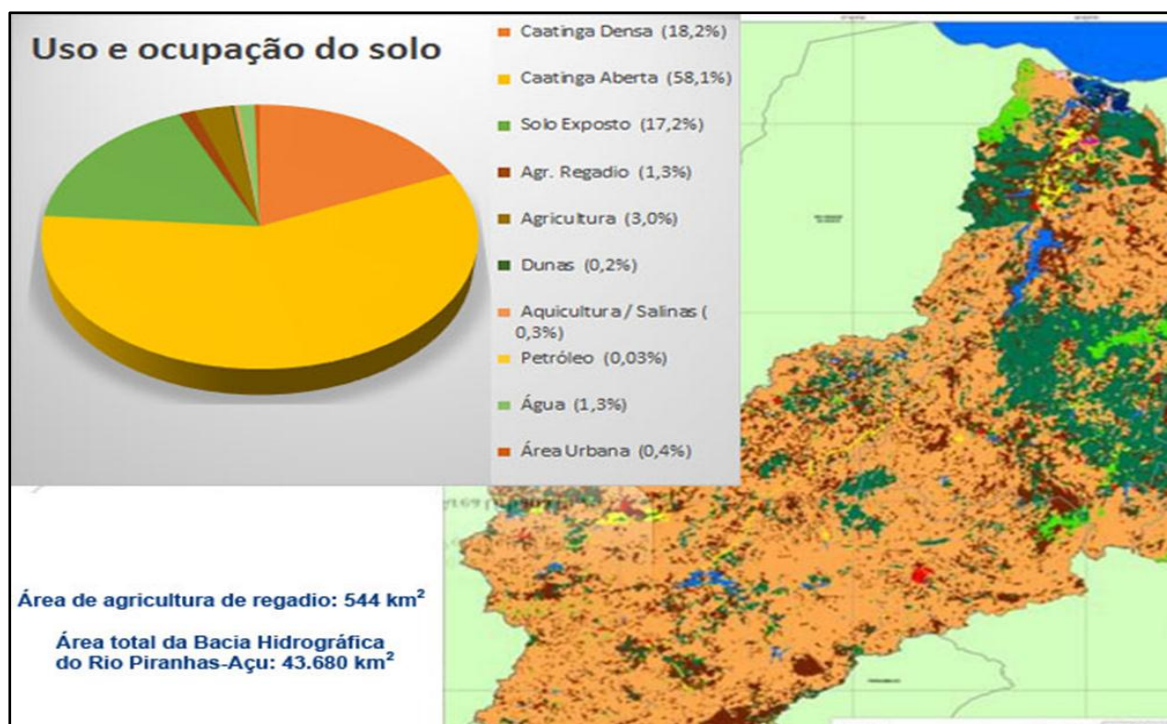


Figura 8 - Uso e ocupação do solo na hidrográfica do rio Piranhas-Açu (adaptado ANA., 2013).

A figura 9, representa a necessidade hídrica da bacia hidrográfica total do rio Piranhas-Açu. Destaca-se o facto de a distribuição do uso da água ser canalizada na sua maioria para áreas de regadio (64,5%), enquanto que, a água destinada ao consumo humano representa 6,9% da água disponível na bacia (ANA, 2014).

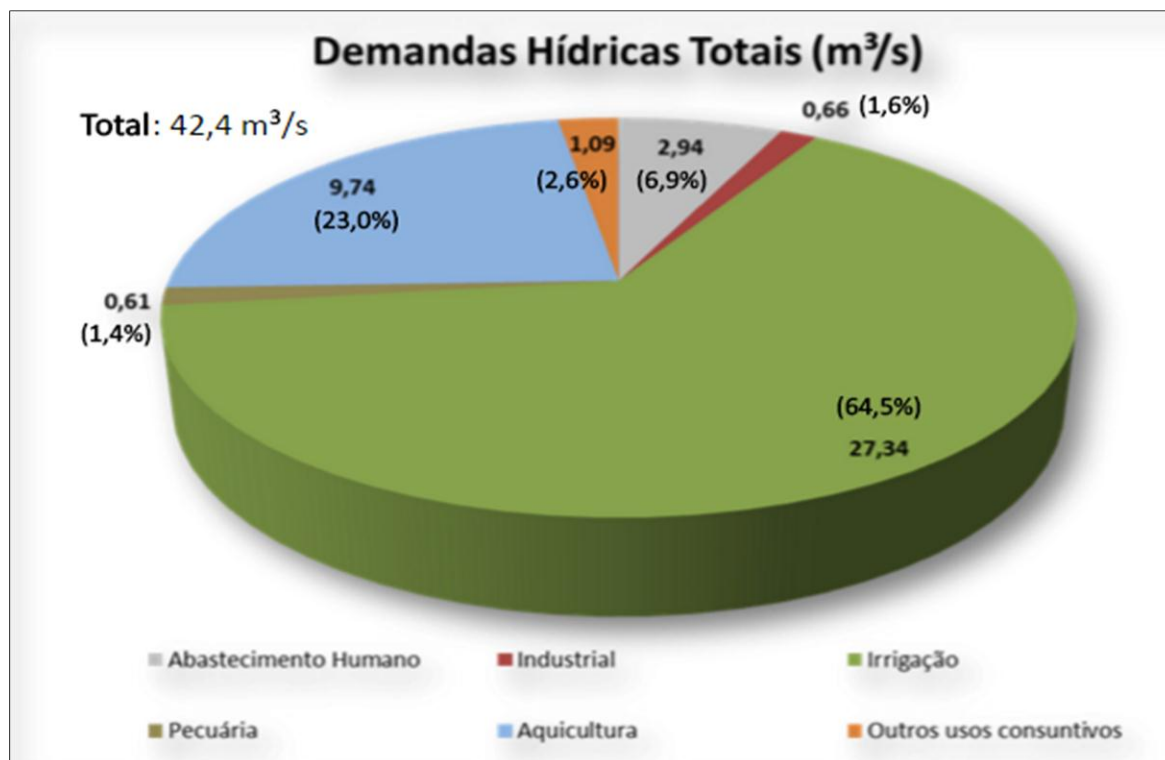


Figura 9 - Necessidade hídrica totais (%; m<sup>3</sup>. s) do rio Piranhas-Açu (ANA, 2014).

Em praticamente todos os reservatórios artificiais da bacia hidrográfica do rio Piranhas-Açu os valores de Carência Bioquímica de Oxigênio ( $\text{CBO}_5$ ), estão acima do limite estabelecido pela legislação brasileira para águas de Classe 2 ( $5 \text{ mg. L}^{-1}$ ) e Classe 3 ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$ ). As concentrações de fósforo total são superiores ao limite estabelecido ( $0,05 \text{ mg. L}^{-1}$ ) para águas doces de Classe 3. Estes limites estão consagrados no Regulamento da Qualidade da Água Resolução CONAMA 357/2005 de 18 de março.

A maioria dos reservatórios artificiais desta bacia encontra-se com elevadas cargas de fósforo e, portanto, em condições extremamente propícias para potenciar processos de eutrofização e desenvolver florações de algas (ANA, 2014).

### 3.2 Amostragem e caracterização inicial

O delineamento experimental foi realizado tendo como matrizes: água ultra-pura, água destilada e água do reservatório de Gargalheiras. Os parâmetros: temperatura da água ( $^{\circ}\text{C}$ ), oxigênio dissolvido ( $\text{mg OD. L}^{-1}$ ), condutividade elétrica ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ) e o pH (escala Sørensen), foram medidos “in situ” e em perfil vertical no ponto de amostragem (figura 10). A turvação da água (NTU) foi determinada com recurso a medição da profundidade do disco de Secchi.

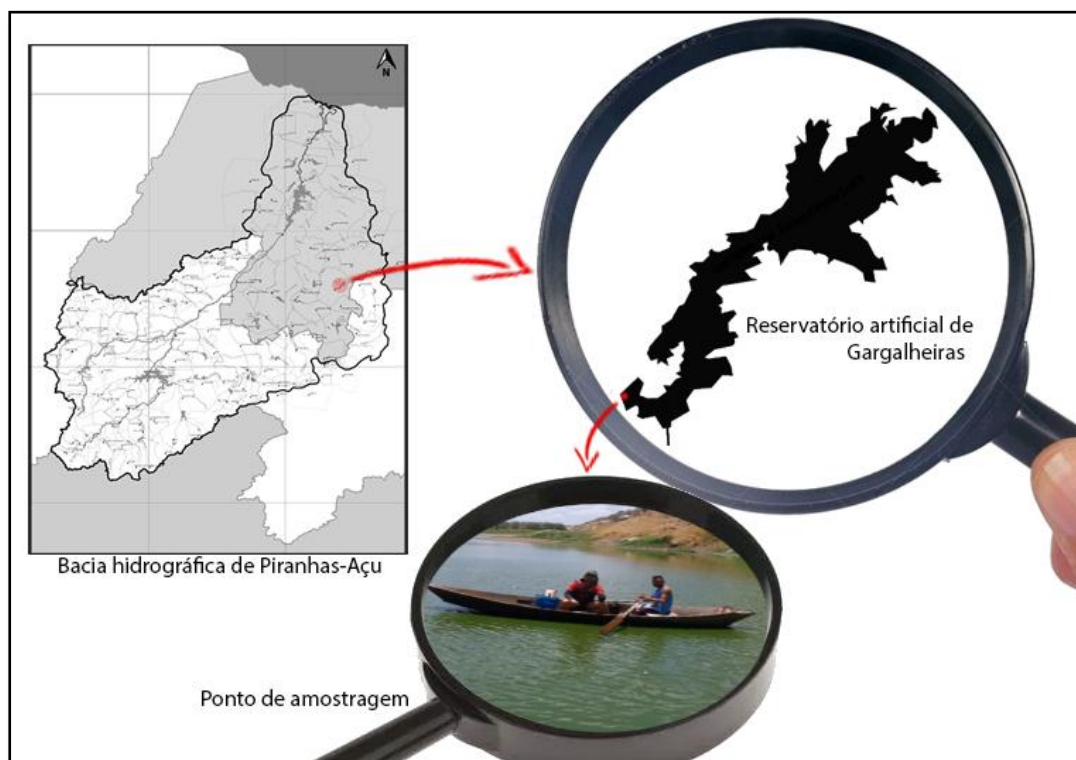


Figura 10 - Mapa e localização do ponto de coleta das amostras no reservatório Gargalheiras, Rio Grande do Norte, Brasil (adaptada por Izabel P.).



A colheita da água a várias profundidades foi efetuada com recurso as garrafas de mergulho Van Dorn. Foram coletadas e conservadas amostras integradas da coluna da água para a caracterização da água bruta do reservatório e ensaios experimentais.

A determinação dos parâmetros foram efetuadas segundo as seguintes metodologias: Fósforo ( $\mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$ ) – Foi determinado de acordo com o método descrito por Murphy e Riley (1962). Os iões  $\text{PO}_4^{3-}$  reagem com o molibdato de amônio na presença de antimônio (III) para formar um complexo que é então reduzido pelo ácido ascórbico. Os resultados foram obtidos por espectrofotometria UV/Vis,  $\lambda = 885\text{nm}$ ; as substâncias húmicas foram analisadas através da absorvância observada – Espectrofotometria UV/Vis,  $\lambda = 254\text{nm}$  (Leenheer, et al., 2003), a absorção de UV é um bom indicador do teor de carbono insaturado das amostras e que pode ser usado como um método rápido, simples e sensível para caracterização molecular; o pH (escala Sørensen) foi determinado através do Potenciómetro (APHA, 2012).

Os dados estatísticos foram tratados no Statistica (7.0), com recurso a ferramenta analítica ANOVA, com um nível de significância de  $p < 0,05$ .

A figura 11 ilustra o esquema de recolha, armazenamento para transporte e exemplifica alguns tipos de materiais utilizados em laboratório.



Figura 11 - Esquema de amostragem: a) local de amostragem; b) recolha das amostras; c) armazenamento para transporte das amostras não filtradas; d) amostras pré-filtradas.

### **3.3 Ensaios realizados para avaliar o efeito do pH na adsorção de $\text{PO}_4^{3-}$ pela bentonita modificada com lantânio.**

O esquema dos ensaios realizados em laboratório para avaliar o efeito do pH na adsorção do  $\text{PO}_4^{3-}$  pela argila bentonita modificada com lantânio está representado na figura 12, com a sequência dos passos seguidos para a realização dos testes laboratoriais. Estes, foram realizados em triplicado. A metodologia utilizada comporta ensaios de curta duração (24 horas) e longa duração (7 dias).

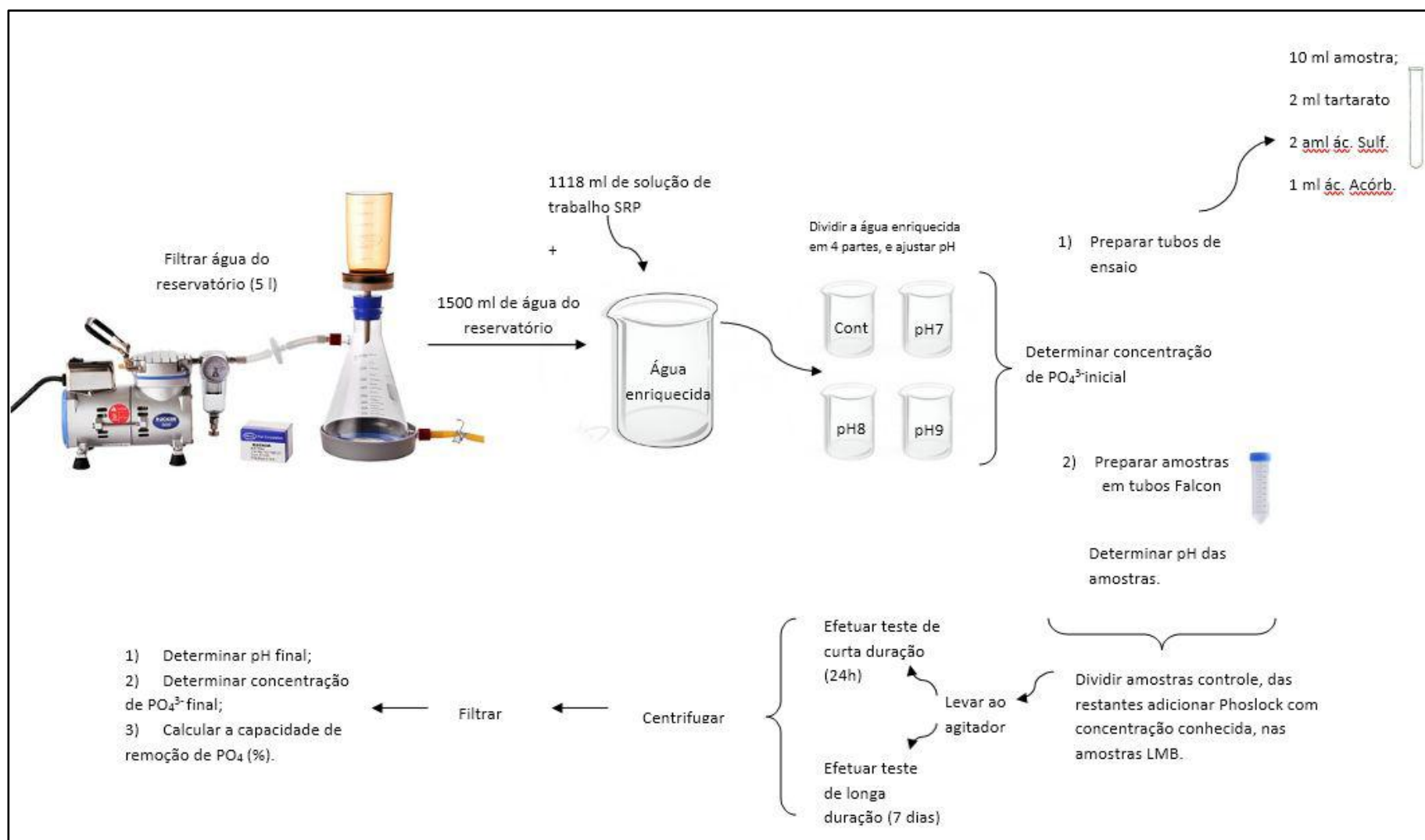


Figura 12 - Esquema geral do trabalho laboratorial sobre o efeito do pH na adsorção do  $\text{PO}_4^{3-}$  pela argila bentonita modificada com lantânio.

### 3.3.1 Metodologia A- ajuste de pH (NaOH e/ou HCl) e realização dos ensaios.

O procedimento dos testes 1 e 2, utilizando o Hidróxido de Sódio (NaOH) e/ou Ácido Clorídrico (HCl), foi efetuado com uma matriz real (água do reservatório de Gargalheiras) enriquecida com a solução de trabalho (SRP) nas proporções indicadas no esquema anterior (figura 12). O teste 3 foi efetuado com água destilada. Para efetuar os testes, foi necessário:

- 1) Filtrar a água colhida no reservatório artificial (pré-filtro Ø 1,2 µm; filtro Ø 0,45 µm);
- 2) Enriquecer as amostras com solução aquosa de trabalho de Fosfato Reativo Solúvel (SRP);

• Teste 1 – 0,1 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> . L <sup>-1</sup>	• Teste 2, 3 – 1,0 mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> . L <sup>-1</sup>
--	---

- 3) Separar o volume total em 4 partes e ajustar pH com NaOH (0,1 N) ou HCl (0,1N):

{	CONT e LMB → pH real (654,5 ml)
	CONT7 e LMB7 → pH 7 ± 0,2 (654,5 ml)
	CONT8 e LMB8 → pH 8 ± 0,2 (654,5 ml)
	CONT9 e LMB9 → pH 9 ± 0,2 (654,5 ml)

Onde: as amostras CONT correspondem aos ensaios de controle e

As amostras LMB correspondem aos ensaios com tratamento Phoslock®.

- 4) Determinar o pH inicial das amostras;
- 5) Determinar a concentração de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> inicial das amostras;
- 6) Fazer a separação do volume das amostras (50ml) para os tubos Falcon;
- 7) Pesar e adicionar Phoslock® nos tratamentos específicos (LMB; LMB7; LMB8; LMB9) na proporção 1/100 (m/m);
  - Teste 1: 0,1 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> / 10mg LMB
  - Teste 2 e 3: 1,0 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> / 100 mg LMB
- 8) Colocar os tubos Falcon no agitador durante o período de teste (curta duração – 24 horas; longa duração – 7 dias);
- 9) Centrifugar amostras (3000 rpm/10 min.);
- 10) Determinar o pH final das amostras;

- 11) Filtrar o sobrenadante ( $\varnothing$  0,45 $\mu$ m);
- 12) Determinar a concentração de  $\text{PO}_4^{3-}$  final do sobrenadante.

### 3.3.2 Metodologia B - ajuste de pH ( $\text{CaCO}_3$ ) e realização dos ensaios.

O procedimento do teste utilizando o Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) foi efetuado com água ultra-pura enriquecida com a solução de trabalho (SRP). A metodologia B comporta os seguintes passos:

- 1) Preparar a amostra em 4 copos, enriquecendo as amostras com solução de trabalho SRP (1 mg.  $\text{L}^{-1}$ );
  - Teste 4 – 1,0 mg  $\text{PO}_4^{3-}$ .  $\text{L}^{-1}$
- 2) Ajustar pH com carbonato de sódio:
 

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CONT e LMB} \rightarrow \text{pH real (600 ml)} \\ \text{CONT7 e LMB7} \rightarrow \text{pH } 7 \pm 0,2 \text{ (600 ml)} \\ \text{CONT8 e LMB8} \rightarrow \text{pH } 8 \pm 0,2 \text{ (600 ml)} \\ \text{CONT9 e LMB9} \rightarrow \text{pH } 9 \pm 0,2 \text{ (600 ml)} \end{array} \right.$

Onde: as amostras CONT correspondem aos ensaios de controlo e

As amostras LMB correspondem aos ensaios com tratamento Phoslock®.

- 3) Monitorizar o pH durante 2 dias;
- 4) Adicionar 50 ml de amostra nos tubos Falcon;
- 5) Determinar o pH inicial das amostras;
- 6) Determinar a concentração de  $\text{PO}_4^{3-}$  inicial das amostras
- 7) Fazer a separação do volume das amostras para os tubos Falcon (50ml);
- 8) Pesar e adicionar Phoslock® nos tratamentos específicos (LMB; LMB7; LMB8; LMB9) na proporção 1/100 (m/m);
  - Teste 4: 1,0 mg  $\text{PO}_4^{3-}$  / 100 mg LMB
- 9) Por os tubos Falcon no agitador durante o período de teste (24 horas; 7 dias);
- 10) Centrifugar amostras (3000 rpm/10 min.);
- 11) Determinar o pH final das amostras;
- 12) Filtrar o sobrenadante ( $\varnothing$  0,45 $\mu$ m);
- 13) Determinar a concentração de  $\text{PO}_4^{3-}$  final do sobrenadante.

### 3.4 Ensaios realizados para avaliar a interferência das substâncias húmicas na adsorção de $\text{PO}_4^{3-}$ pela argila bentonita modificada com lantânio.

O esquema dos ensaios realizados em laboratório para efetuar os testes sobre a interferência das substâncias húmicas na adsorção do  $\text{PO}_4^{3-}$  pela argila bentonita modificada com lantânio está representado na figura 13.

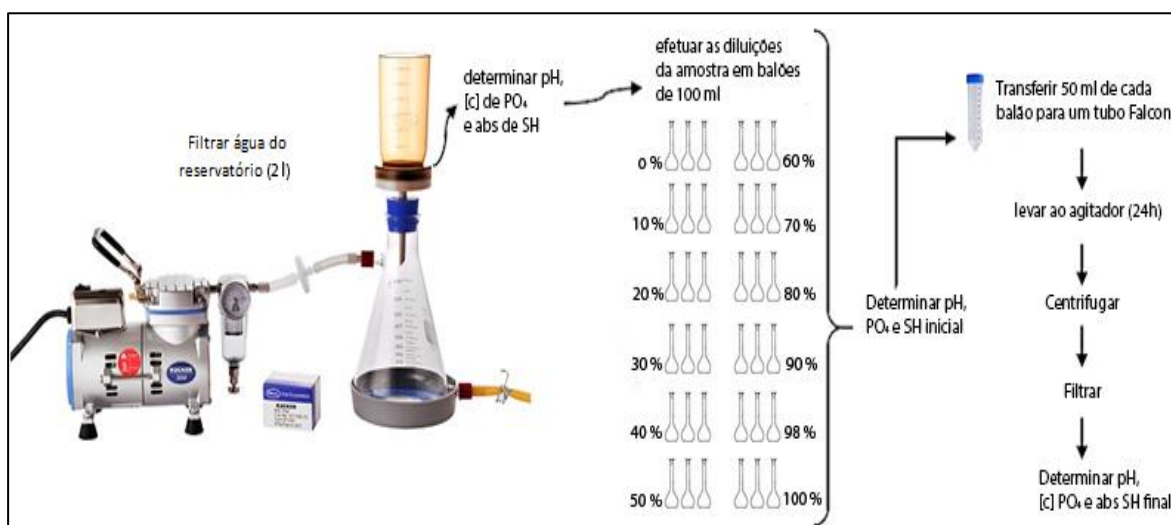


Figura 13 - Esquema geral do trabalho laboratorial sobre a interferência das substâncias húmicas na adsorção do  $\text{PO}_4^{3-}$  pela argila bentonita modificada com lantânio.

O procedimento do teste para avaliação da interferência das substâncias húmicas comporta os seguintes passos:

- 1) Filtrar a água do reservatório (pré-filtro, filtro Ø 1,2  $\mu\text{m}$ ; filtro Ø 0,45  $\mu\text{m}$ );
- 2) Determinar a concentração inicial de  $\text{PO}_4^{3-}$  e SH da água do reservatório de Gargalheiras;
- 3) Determinar o pH da água do reservatório de Gargalheiras;
- 4) Preparar as diluições da amostra em balões de 100 ml, de acordo de acordo com as seguintes proporções (tabela 4):

Tabela 3 - Preparação das diluições das diferentes concentrações de substâncias húmicas em água enriquecida com solução SRP -  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $5\text{mg PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Diluições (ml)	A0	A10	A20	A30	A40	A50	A60	A70	A80	A90	A98
$V_{\text{amostra}}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	98
$V_{\text{H}_2\text{O des.}}$	98	88	78	68	58	48	38	28	18	8	0
Sol. <sub>SRP</sub>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

- 5) Determinar o pH, a concentração de SH e  $\text{PO}_4^{3-}$  inicial das amostras;
- 6) Retirar 50 ml de cada amostra para tubos Falcon;
- 7) Pesar e adicionar Phoslock® nos tubos Falcon, na proporção 1/100 (m/m)
  - 5,0 mg  $\text{PO}_4^{3-}$  / 500 mg LMB
- 8) Colocar os tubos Falcon no agitador (24 horas);
- 9) Centrifugar amostras (3000 rpm/10 min.);
- 10) Determinar o pH final das amostras;
- 11) Filtrar o sobrenadante ( $\varnothing 0,45\mu\text{m}$ );
- 12) Determinar a concentração final de SH e  $\text{PO}_4^{3-}$  do sobrenadante.

→ Os ensaios foram realizados em triplicado.

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Caracterização inicial da água do reservatório artificial de Gargalheiras

Os dados de caracterização da qualidade da água bruta no reservatório artificial de Gargalheiras, foram cedidos pelos membros integrantes do grupo ELISA, responsáveis pelas recolhas e realização dos ensaios em laboratório e estão representados na tabela 5, bem como a classificação das águas superficiais destinadas à produção de água de consumo humano de acordo com a legislação brasileira.

*Tabela 4 - Caracterização físico-químico do reservatório artificial de Gargalheiras.*

Parâmetros		Recolha		Classificação da água segundo legislação em vigor, no Brasil	
	Condições	Março/2017	Abril/2017	Resolução CONAMA, 357/2005	Classificação (Anexo III)
<b>Temperatura (°C)</b>	Epilimnio	29,2	28,8		
	hipolimnio	27,6	27,6		
<b>OD (mg. L<sup>-1</sup>)</b>	superfície	7,8	14,3	≥ 6,0	Classe 1
	próx.	0,8	1,8	≥ 5,0	Classe 2
	Sedimentos			≥ 4,0	Classe 3
				< 2,0	Classe 4
<b>pH (escala Sørensen)</b>		7,9	8,3	6,0 - 9,0	Classe 1
				6,0 - 9,0	Classe 2
				6,0 - 9,0	Classe 3
				6,0 - 9,0	Classe 4
<b>Turbidez (NTU)</b>	(0,23m prof)	56,7	40,0	≤ 40	Classe 1
				≤ 100	Classe 2
				≤ 100	Classe 3
<b>Substâncias húmicas (abs)</b>	-	0,443	0,442		
<b>CE (μS.cm<sup>-1</sup>)</b>	-	1483	1450		
<b>Clorofila a (μg. L<sup>-1</sup>)</b>	-	303,4	245,2	≤ 10	Classe 1
				≤ 30	Classe 2
				≤ 60	Classe 3
<b>P<sub>total</sub> (μg. L<sup>-1</sup>)</b>	-	815,7	779,0	20	Classe 1
				30	Classe 2
				50	Classe 3



A condutividade elétrica (CE) não é parâmetro de enquadramento nas Classes de Uso da Resolução de CONAMA nº 357, de 2005, assim como a temperatura. Sendo que, esta, não apresenta grande variação ao longo da coluna de água. O oxigénio dissolvido vai de condições óxicas à superfície para condições anóxicas na zona próxima aos sedimentos, como seria de esperar, devido as condições atuais do reservatório artificial. A transparência é reduzida, provavelmente influenciada pela turbidez orgânica ocasionada pelos *blooms* de cianobactérias na superfície da água, e se tratar de um volume de água baixo, já próximo da zona de sedimentação.

A legislação brasileira (CONAMA 357/2005), classifica uma água com valores acima de 40 NTU como classe 2, como água de classe 3 – águas com valores de  $60\mu\text{g. L}^{-1}$  para a clorofila a e o valor de  $75\mu\text{g. L}^{-1}$  para o  $P_{\text{total}}$ , pelo que, a água da matriz real utilizada é classificada como sendo de classe 3.

A classificação do estado trófico do reservatório artificial de Gargalheiras foi calculada de acordo com as equações 1, 2 e 3. Os resultados revelam que este reservatório artificial apresenta um IET de 80,9, ou seja,  $\text{IET} > 67$ , pelo que pode ser classificada como uma água hipereutrófica, e que se traduz em elevadas concentrações de matéria orgânica e nutrientes, com comprometimento acentuado nos seus usos, associado a episódios de *blooms* de algas e/ou mortandades de peixes, facto que origina consequências indesejáveis para seus múltiplos usos.

## 4.2 Avaliação do efeito do pH na adsorção de $\text{PO}_4^{3-}$ pela argila bentonita modificada com lantânio

### 4.2.1 Metodologia A – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl

Teste 1: Os resultados obtidos nos ensaios de curta duração e longa duração, estão representados nas tabelas 6 e 7 respectivamente.

Tabela 5 - Resultados obtidos no teste 1 (ensaio de curta duração) – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, em amostra de água do reservatório artificial de Gargalheiras ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

		pH (escala Sørensen)		$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\mu\text{g. L}^{-1}$ )		%
	Amostras	inicial	final	inicial	final	Remoção
Amostras Controle	CONT	$8,1 \pm 0,07$	$7,6 \pm 0,01$	$22,17 \pm 1,67$	$4,94 \pm 1,92$	78
	CONT7	$7,1 \pm 0,07$	$7,0 \pm 0,03$	$22,72 \pm 1,67$	$5,50 \pm 1,67$	76
	CONT8	$8,1 \pm 0,02$	$7,5 \pm 0,04$	$22,17 \pm 2,55$	$4,67 \pm 2,55$	79
	CONT9	$9,0 \pm 0,02$	$8,4 \pm 0,08$	$24,94 \pm 1,67$	$5,50 \pm 1,67$	78
Amostras Tratadas	LMB	$8,1 \pm 0,02$	$7,5 \pm 0,01$	$22,17 \pm 0,00$	$3,83 \pm 0,00$	83
	LMB7	$7,1 \pm 0,03$	$7,0 \pm 0,03$	$22,72 \pm 0,96$	$2,72 \pm 0,96$	88
	LMB8	$8,0 \pm 0,04$	$7,5 \pm 0,08$	$22,17 \pm 0,96$	$2,72 \pm 0,96$	88
	LMB9	$9,0 \pm 0,01$	$8,4 \pm 0,11$	$24,94 \pm 0,96$	$2,17 \pm 0,96$	91

Tabela 6 - Resultados obtidos no teste 1 (ensaio de longa duração) – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, em amostra de água do reservatório artificial de Gargalheiras ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

		pH (escala Sørensen)		$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\mu\text{g. L}^{-1}$ )		%
	Amostras	inicial	final	inicial	final	Remoção
Amostras Controle	CONT	$8,1 \pm 0,03$	$7,2 \pm 0,08$	$22,05 \pm 0,82$	$6,81 \pm 1,65$	69
	CONT7	$7,1 \pm 0,04$	$6,5 \pm 0,07$	$22,05 \pm 0,82$	$7,76 \pm 0,82$	65
	CONT8	$8,0 \pm 0,01$	$7,2 \pm 0,02$	$22,05 \pm 0,82$	$6,81 \pm 1,65$	69
	CONT9	$9,0 \pm 0,04$	$7,6 \pm 0,08$	$23,95 \pm 0,82$	$8,24 \pm 2,18$	66
Amostras Tratadas	LMB	$8,0 \pm 0,02$	$7,1 \pm 0,09$	$22,05 \pm 0,82$	$4,43 \pm 0,00$	80
	LMB7	$7,1 \pm 0,04$	$7,1 \pm 0,07$	$22,05 \pm 0,82$	$5,38 \pm 0,82$	76
	LMB8	$8,0 \pm 0,09$	$7,3 \pm 0,03$	$22,05 \pm 0,82$	$4,43 \pm 0,00$	80
	LMB9	$9,0 \pm 0,04$	$7,6 \pm 0,06$	$23,95 \pm 0,82$	$4,90 \pm 0,82$	80

No teste 1, como se pode verificar, todas as amostras (figura 14 – ensaio de curta duração e figura 15 – ensaio de longa duração) sofreram um ligeiro abaixamento de pH, evidenciando tendência para se aproximarem/manterem da/a neutralidade.

No entanto, são nos ensaios de longa duração e com as amostras tratadas que é mais notório esse abaixamento. Todas as amostras inclusive a LMB9, que inicialmente continha um pH 9, no final do ensaio apresentou um pH inferior a 8 (pH inicial de  $9,0 \pm 0,04$  e final de  $7,6 \pm 0,06$ ).

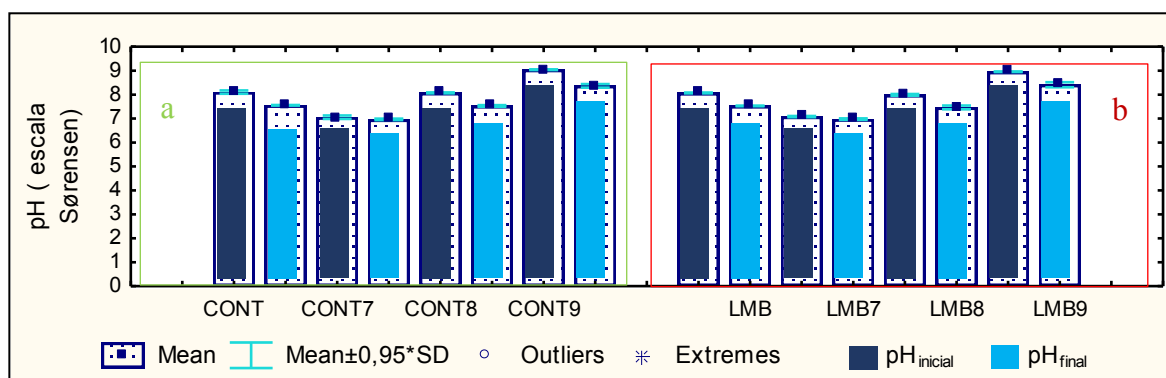


Figura 14 - Resultados do comportamento do pH no ensaio de curta duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl: a) controle; b) tratamento ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

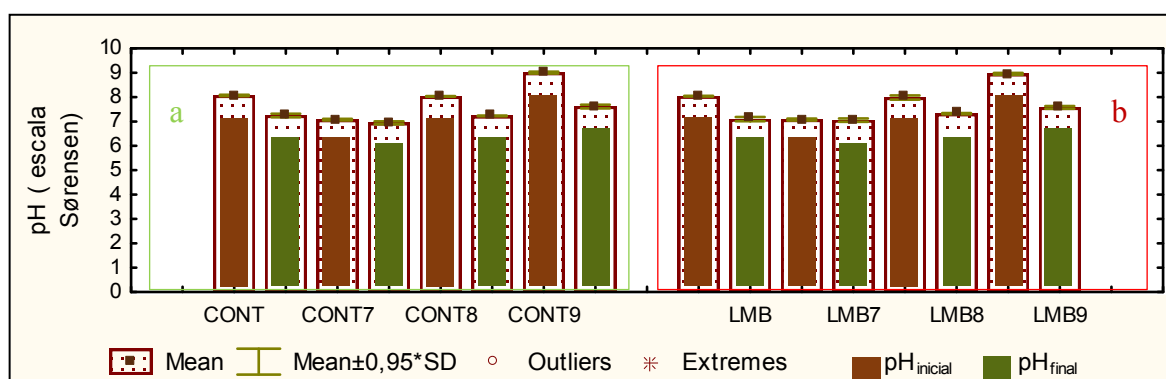
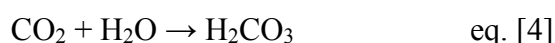


Figura 15 - Resultados do comportamento do pH no ensaio de longa duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl: a) controle; b) tratamento ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

Estes resultados podem ser explicados pela absorção do  $\text{CO}_2$  do ar, que reagindo com o  $\text{H}_2\text{O}$  origina a formação de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , de acordo com a seguinte equação:



Quanto às de remoções de ião fosfato, os resultados obtidos nos ensaios de controle e curta duração (figura 16), ocorreram remoções muito similares, a maior taxa de remoção ocorreu na amostra CONT8 (79%), que diminuiu a sua concentração de  $22,17 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 2,55$  para  $4,67 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 2,55$ .

Nas amostras tratadas (figura 17) a variação de fosfato também foi semelhante, sendo que o ensaio LMB9, o que obteve melhores resultados (91%), passou de uma concentração de  $24,94 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 0,96$  para  $2,17 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 0,96$  e o ensaio LMB apresentou a menor remoção (83%), com uma concentração inicial de  $22,17 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 0,82$  para  $5,38 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 0,82$ .

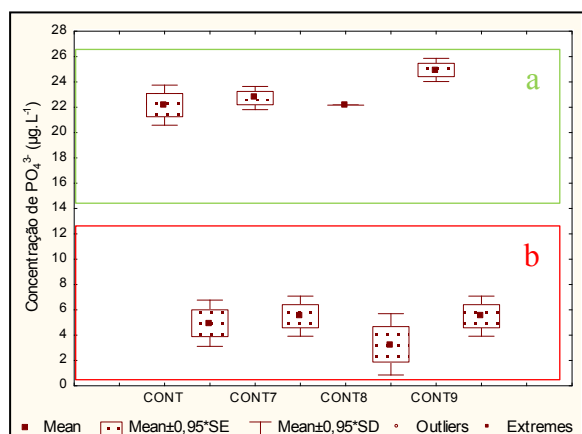


Figura 17 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras de controle: a) inicial e b) final ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

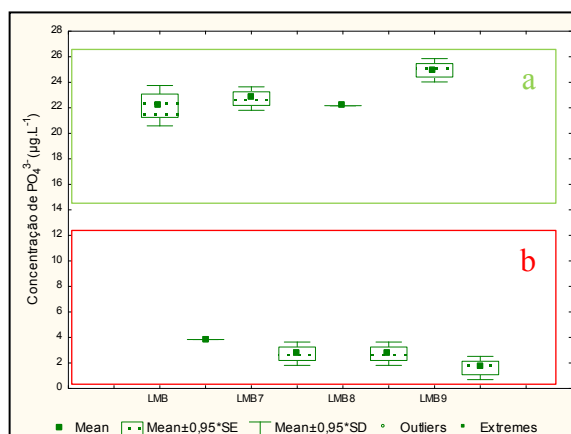


Figura 16 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras tratadas: a) inicial e b) final ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

Nos ensaios de longa duração (figura 18 e 19), as taxas de remoção foram inferiores as do ensaio anterior. Os ensaios de controle apresentaram remoções médias de 67%. As amostras tratadas apresentaram remoções médias de 80%. A menor quantidade de fosfato removida ocorreu nos ensaios CONT7 e LMB7. As restantes amostras apresentaram remoções na ordem dos 80%, onde LMB ( $22,05 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 0,82$  para  $4,43 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 0,00$ ), LMB8 (de  $22,05 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 0,82$  para  $4,43 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 0,00$ ) e LMB9 (de  $23,95 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 0,82$  para  $4,90 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 0,82$ ).

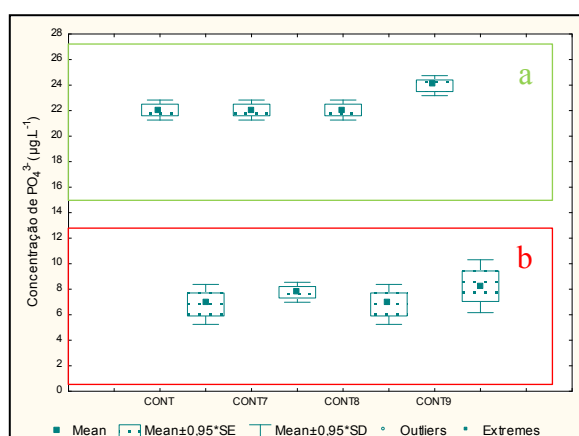


Figura 19 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de longa duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras de controle: a) inicial e b) final ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

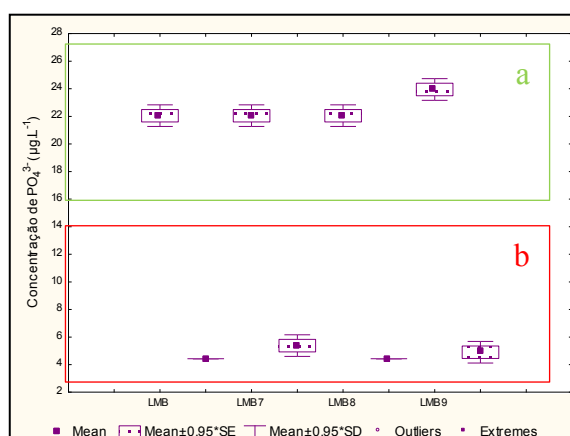


Figura 18 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de longa duração no teste 1 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras tratadas: a) inicial e b) final ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

Pode-se concluir com os resultados obtidos no teste 1 que:

- ocorre diminuição de pH, com tendência para neutralidade;
- os ensaios de curta duração apresentam valores de remoção mais elevados que os de longa duração;
- as amostras tratadas com LMB são as que apresentam as maiores taxas de remoção e
- os resultados sugerem que pH mais elevado favorece a remoção do fosfato.

**Teste 2:** Considerando que os resultados de remoção obtidos nos ensaios do teste 1 foram inferiores ao preconizado pelo fabricante (à volta de 95%) da argila bentonita modificada com lantânio utilizada neste estudo, optou-se por aumentar a concentração de fosfato na solução de trabalho, de forma a perceber se haveria uma melhoria nas taxas de remoções, assim como verificar o comportamento do pH. Os resultados obtidos estão tabelados e podem ser consultados nas tabelas 8 (curta duração) e tabela 9 (longa duração).

*Tabela 7- Resultados obtidos no teste 2 (ensaio de curta duração) – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, em amostra de água do reservatório artificial de Gargalheiras (n=3, p>95%).*

		pH (escala Sørensen)		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µg. L <sup>-1</sup> )		%	
		Amostras	inicial	final	inicial	final	Remoção
Amostras Controlo	CONT	7,9 ± 0,025	7,6 ± 0,03	211,10 ± 2,18	147,29 ± 2,86	30	
	CONT7	7,1 ± 0,012	7,0 ± 0,02	213,48 ± 2,97	146,33 ± 2,18	31	
	CONT8	8,0 ± 0,012	7,6 ± 0,02	212,52 ± 0,82	163,00 ± 2,86	23	
	CONT9	9,1 ± 0,015	8,8 ± 0,02	216,81 ± 0,82	161,57 ± 2,86	25	
Amostras Tratadas	LMB	7,9 ± 0,053	6,4 ± 0,01	211,10 ± 2,18	6,33 ± 1,65	97	
	LMB7	7,1 ± 0,015	6,4 ± 0,05	213,48 ± 2,97	7,29 ± 1,43	97	
	LMB8	8,0 ± 0,035	6,5 ± 0,02	212,52 ± 0,82	7,29 ± 2,86	97	
	LMB9	9,1 ± 0,000	6,5 ± 0,01	216,81 ± 0,82	5,86 ± 1,65	97	

*Tabela 8 - Resultados obtidos no teste 2 (ensaio de longa duração) – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, em amostra de água do reservatório artificial de Gargalheiras (n=3, p>95%).*

		pH (escala Sørensen)		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µg. L <sup>-1</sup> )		%	
		Amostras	inicial	final	inicial	final	Remoção
Amostras Controlo	CONT	8,1 ± 0,06	7,2 ± 0,03	211,10 ± 2,18	112,52 ± 2,97	47	
	CONT7	7,1 ± 0,03	7,0 ± 0,06	213,48± 2,97	140,14 ± 2,86	34	
	CONT8	8,0 ± 0,03	7,3 ± 0,08	212,52 ± 0,82	167,29 ± 2,86	21	
	CONT9	9,0 ± 0,02	7,7 ± 0,20	216,81 ± 0,82	157,76 ± 2,97	27	
Amostras Tratadas	LMB	8,0 ± 0,02	6,4 ± 0,06	211,10 ± 2,18	8,24 ± 2,18	96	
	LMB7	7,1 ± 0,03	6,4 ± 0,04	213,48 ± 2,97	7,76 ± 2,18	96	
	LMB8	8,1 ± 0,02	6,5 ± 0,02	212,52 ± 0,82	5,86 ± 0,00	97	
	LMB9	9,1 ± 0,02	6,6 ± 0,04	216,81 ± 0,82	5,86 ± 1,43	97	

Nos ensaios de curta duração (figura 20), o pH do controlo sofre, a semelhança do teste 1, tendência para a neutralidade. O ensaio CONT8, é o que sofre maior variação: com pH inicial de  $8,0 \pm 0,012$  e pH final de  $7,6 \pm 0,02$ . Os ensaios com tratamento sofreram um maior abaixamento de pH, comparativamente aos ensaios de controlo, assim como aos resultados obtidos no teste 1.

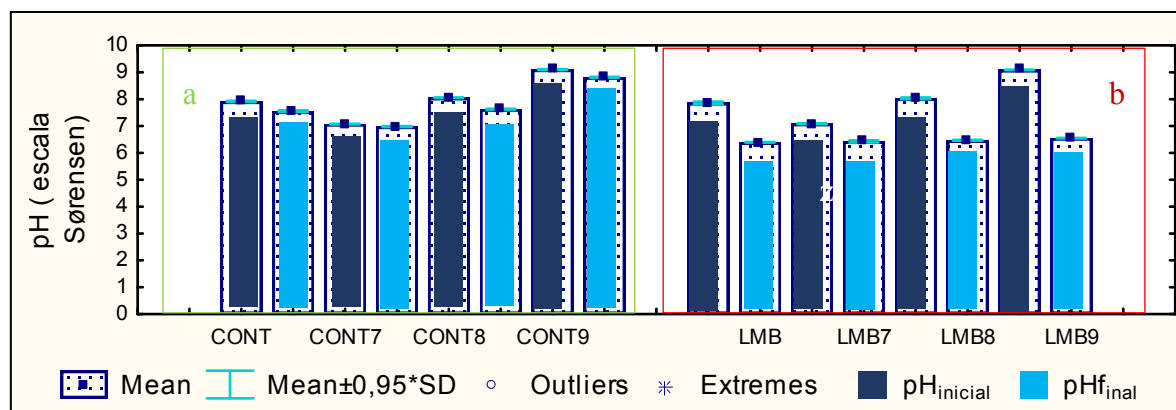


Figura 20 - Resultados do comportamento do pH no ensaio de curta duração do teste2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl: a) controlo; b) tratamento ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

Na figura 21, apresenta-se o gráfico do ensaio de longa duração. Neste, os ensaios apresentaram um comportamento similar aos anteriores, onde os ensaios com tratamento LMB demonstram tendência para neutralidade um pouco mais acentuadas.

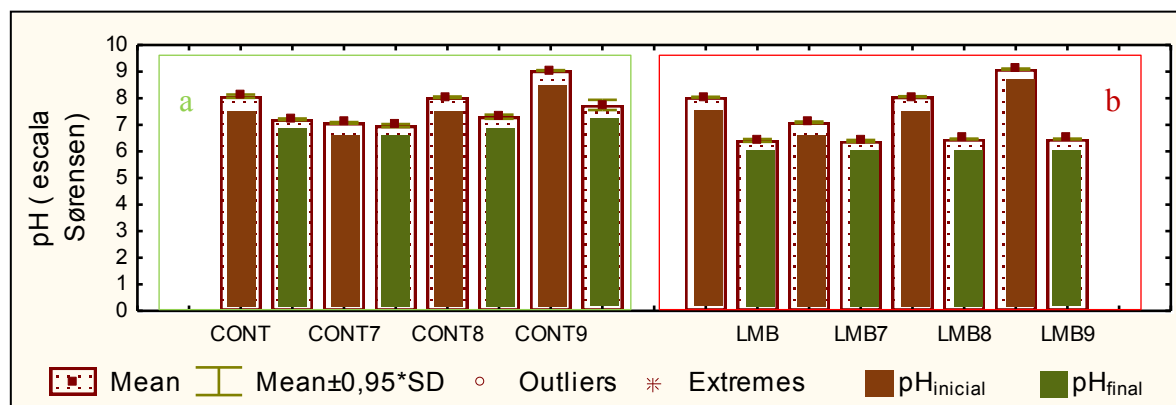


Figura 21 - Resultados do comportamento do pH no ensaio de longa duração do teste 2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl: a) controlo; b) tratamento ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

As variações de concentração de fosfato nos ensaios de curta duração, estão representadas nas figuras 22 e 23. Evidencia-se que as taxas de remoção ocorridas nos ensaios de controlo foram baixas (entre 23 e 31%), sendo a amostra CONT8 a que apresentou maior variação de  $213,48 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 2,97$  para  $146,33 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 2,18$ . Nas amostras tratadas, as

remoções foram significativamente mais elevadas (97%), sendo as amostras LMB8 e LMB9 as que apresentaram melhores resultados.

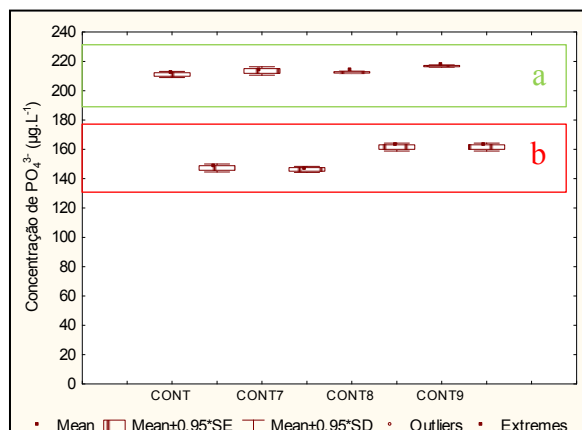


Figura 23 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras de controlo: a) inicial e b) final (n=3,  $p>95\%$ ).

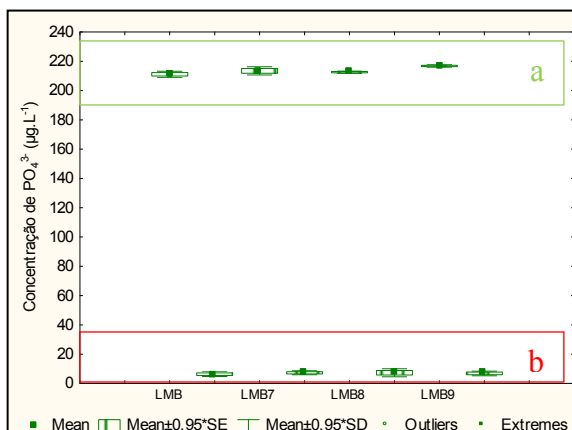


Figura 22 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras tratadas: a) inicial e b) final (n=3,  $p>95\%$ ).

No ensaio de longa duração, os resultados foram equivalentes aos resultados dos ensaios de curta duração, com taxas de remoção entre 21 e 47% nos ensaios controlo e 97% nas amostras tratadas. As respetivas variações nas concentrações de fosfato estão apresentadas nas figuras 24 e 25.

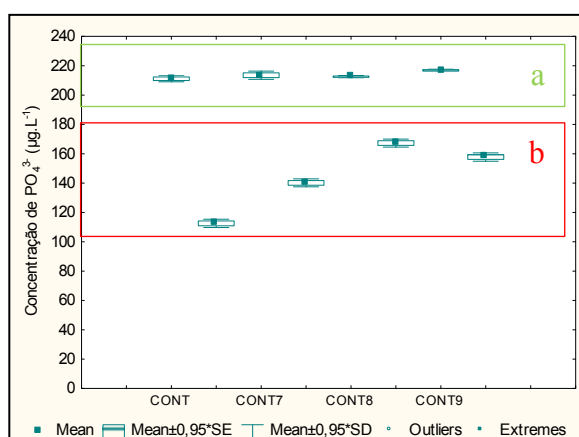


Figura 24 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de longa duração no teste 2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras de controlo: a) inicial e b) final (n=3,  $p>95\%$ ).

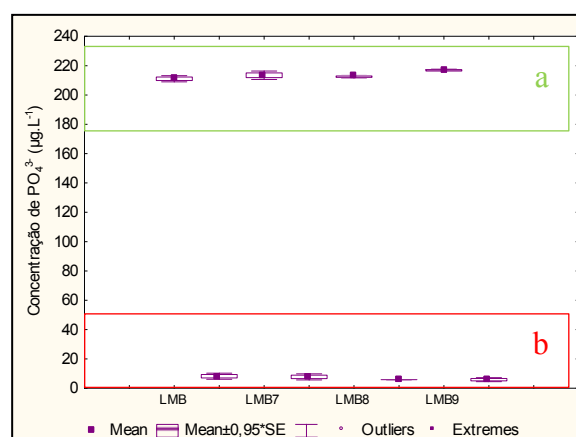


Figura 25 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de longa duração no teste 2 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras tratadas: a) inicial e b) final (n=3,  $p>95\%$ ).

Com os resultados obtidos no teste 2 conclui-se que:

- a semelhança do teste 1, verificou-se tendência de abaixamento de pH, contudo nos ensaios com amostras tratadas foi mais acentuado;

- as diferenças nas taxas de remoção entre os ensaios de controle e ensaios com amostras tratadas são notórias, evidenciando assim, a eficácia do tratamento com LMB;
- não há diferença significativas entre os resultados obtidos nos ensaios de curta duração e ensaios de longa duração.

**Teste 3:** Tendo-se verificado nos testes 1 e 2, que os valores de pH de todos os ensaios evidenciaram tendência para a neutralidade, decidiu-se fazer novo ensaio de curta duração, utilizando como matriz, água destilada enriquecida com fosfato ( $1,0 \text{ mg. L}^{-1}$ ), a fim de descartar o efeito de eventuais interferentes da matriz.

Os resultados obtidos, encontram-se arrolados na tabela 10.

Tabela 9 - Resultados obtidos no teste 3 (ensaio de curta duração) – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, em amostra de água destilada ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

		pH (escala Sørensen)		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µg. L <sup>-1</sup> )		%	
		Amostras	inicial	final	inicial	final	Remoção
Amostras Controle	CONT	5,2 ± 0,09	5,5 ± 0,09	214,90 ± 2,97	144,43 ± 2,47	33	
	CONT7	6,9 ± 0,03	6,1 ± 0,09	222,52 ± 2,18	114,43 ± 2,86	49	
	CONT8	7,9 ± 0,07	6,4 ± 0,07	219,67 ± 0,82	155,86 ± 2,86	29	
	CONT9	9,2 ± 0,03	7,5 ± 0,06	225,86 ± 2,86	176,33 ± 2,97	22	
Amostras Tratadas	LMB	5,3 ± 0,05	6,9 ± 0,07	214,90 ± 2,97	4,90 ± 1,65	98	
	LMB7	6,9 ± 0,06	7,0 ± 0,02	222,52 ± 2,18	4,90 ± 2,18	98	
	LMB8	7,9 ± 0,04	7,1 ± 0,02	219,67 ± 0,82	13,48 ± 0,82	94	
	LMB9	9,1 ± 0,10	7,1 ± 0,03	225,86 ± 5,15	9,67 ± 0,82	96	

O comportamento do pH (figura 26) revela, de um modo geral, que todas as amostras tendem para a neutralidade, como nos ensaios anteriores. Parece assim, não haver interferência da matriz, no comportamento do pH.

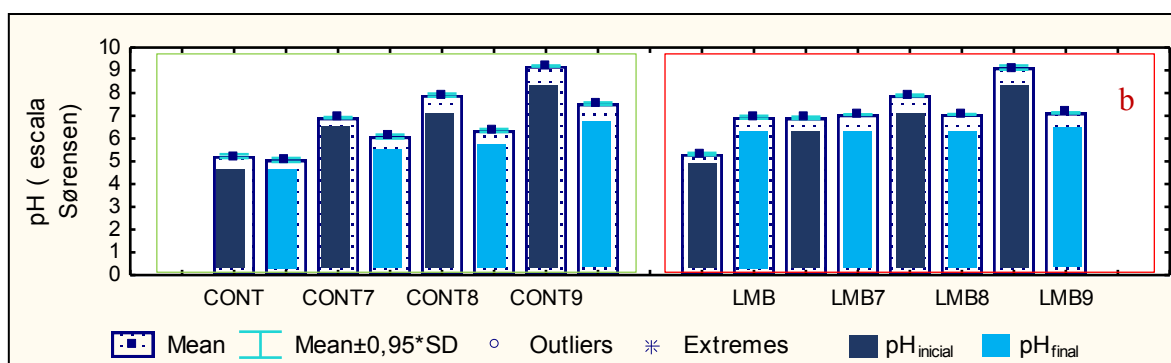


Figura 26 - Resultados do comportamento do pH no teste 3 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl: a) controle; b) tratamento ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).



De seguida apresentam-se os gráficos que representam as variações de concentrações de fosfato nas amostras (figura 27 e 28). Observa-se que a variação de concentração de fosfato ocorrida nos ensaios de controlo foi muito menor que nos ensaios de amostras tratadas.

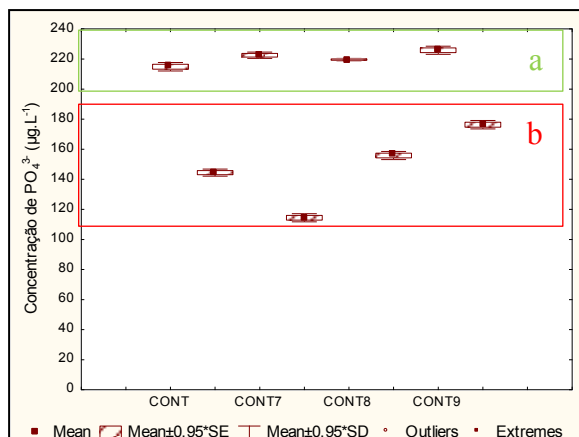


Figura 27 - Níveis de concentração de fosfato no teste 3 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras de controlo: a) inicial e b) final (n=3, p>95%).

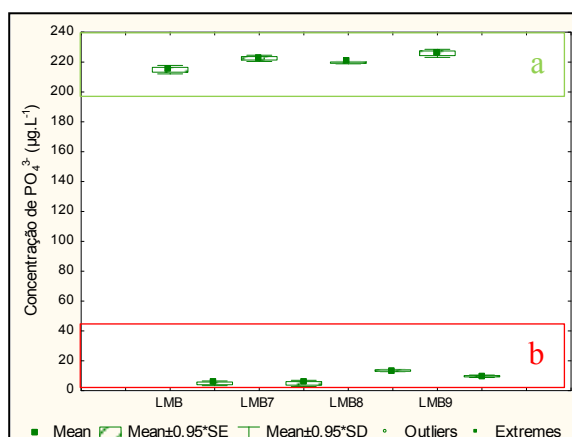


Figura 28 - Níveis de concentração de fosfato no teste 3 – ajuste de pH com NaOH e/ou HCl, nas amostras tratadas: a) inicial e b) final (n=3, p>95%).

Este teste apresentou uma remoção de  $\text{PO}_4^{3-}$  acima de 90% em todos os tratamentos com LMB e a volta dos 30% nos ensaios de controlo, à semelhança do teste 1 e 2.

Com estes resultados pode-se concluir que:

- a matriz real utilizada aparenta não ter exercido interferência na evolução do pH e nas taxas de remoção obtidas;
- houve equivalência de comportamento do pH e na capacidade de remoção de fosfato relativamente ao teste 1 e 2, mostrando assim, que a matriz real utilizada poderá não ter exercido interferência na evolução do pH e nas taxas de remoção obtidas.
- este resultado não é surpreendente pois os ensaios realizados com a água do reservatório de gargalheiras, tiveram uma diluição significativa.

#### 4.2.2 Metodologia B – ajuste do pH com CaCO<sub>3</sub>

Teste 4: O comportamento do pH poderia ter alguma relação com o reagente utilizado para o estabilizar, pelo que, procedeu-se à repetição dos testes de curta duração com outro reagente (carbonato de sódio). Os resultados obtidos podem ser consultados na tabela 11.

Tabela 10 - Resultados obtidos no teste 4 (ensaio de curta duração) – ajuste de pH com CaCO<sub>3</sub>, em água ultrapura (n=3, p>95%).

		pH (escala Sørensen)		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µg. L <sup>-1</sup> )		%
	Amostras	inicial	final	inicial	final	Remoção
Amostras Controlo	CONT	3,8 ± 0,03	3,5 ± 0,07	210,62 ± 2,18	189,19 ± 2,97	10
	CONT7	7,2 ± 0,04	6,0 ± 0,08	214,43 ± 0,00	203,95 ± 4,59	5
	CONT8	8,2 ± 0,05	6,0 ± 0,08	214,43 ± 0,00	202,29 ± 2,18	6
	CONT9	8,9 ± 0,09	6,4 ± 0,08	215,14 ± 0,71	189,19 ± 5,41	12
Amostras Tratadas	LMB	3,7 ± 0,02	6,7 ± 0,09	210,86 ± 2,18	3,95 ± 1,65	98
	LMB7	7,1 ± 0,06	6,8 ± 0,01	214,43 ± 0,00	5,38 ± 0,00	97
	LMB8	8,0 ± 0,08	6,8 ± 0,09	214,43 ± 0,00	4,43 ± 1,43	98
	LMB9	9,1 ± 0,09	6,9 ± 0,09	215,14 ± 0,71	5,14 ± 0,82	98

O gráfico do comportamento do pH, apresenta-se na figura 29. À semelhança dos ensaios anteriores os pH sofreram alterações sendo conduzidos a um pH neutro. As amostras de controlo, tiveram comportamento equivalente aos testes anteriores. Nas amostras tratadas, verificou-se a ação do LMB, no sentido de estabilizar o pH na neutralidade; de facto a amostra LMB que tinha um pH inicial  $3,7 \pm 0,02$  passou para um pH final  $6,7 \pm 0,09$ . As restantes amostras aproximaram-se da neutralidade tal como nos testes anteriores.

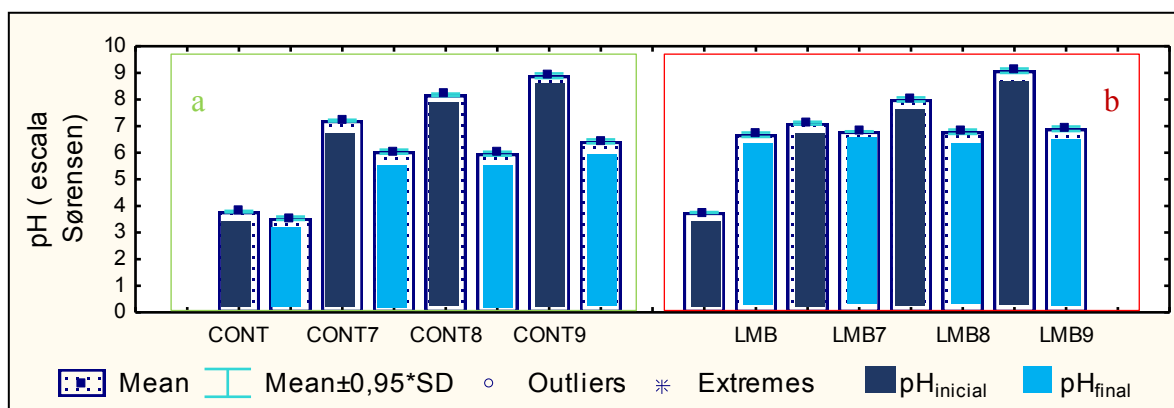


Figura 29 - Resultados do comportamento do pH no teste 4 – ajuste de pH com CaCO<sub>3</sub>: a) controlo; b) tratamento (n=3, p>95%).

Quanto às variações nas concentrações de fosfato, no ensaio de controlo (figura 30) pode-se visualizar que o teor de fosfato não sofreu remoção significativa. A amostra CONT7, a que sofreu menor remoção, apresentou uma concentração inicial de  $214,43 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 0,00$  e final de  $203,95 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 4,59$ . A amostra CONT9, a que obteve maior remoção (12%). No ensaio com tratamento LMB (figura 31), as taxas de remoções foram na ordem de 98%, sendo a amostra LMB foi a que sofreu maior variação apresentando uma concentração inicial de  $210,86 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 2,18$  e final de  $3,95 \mu\text{g. L}^{-1} \pm 1,65$ . A amostra LMB7 foi a que apresentou pior desempenho.

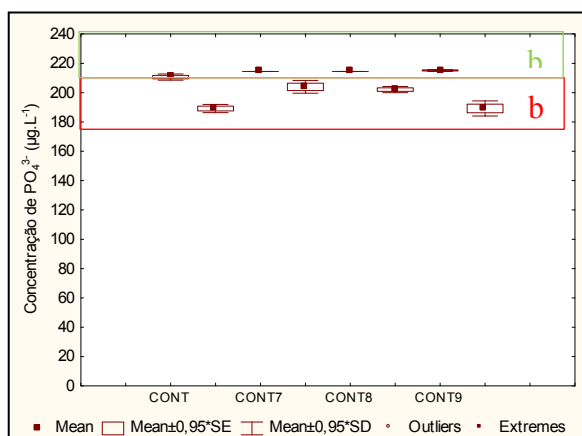


Figura 30-- Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 4 – ajuste de pH com  $\text{CaCO}_3$ , nas amostras de controlo: a) inicial e b) final ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

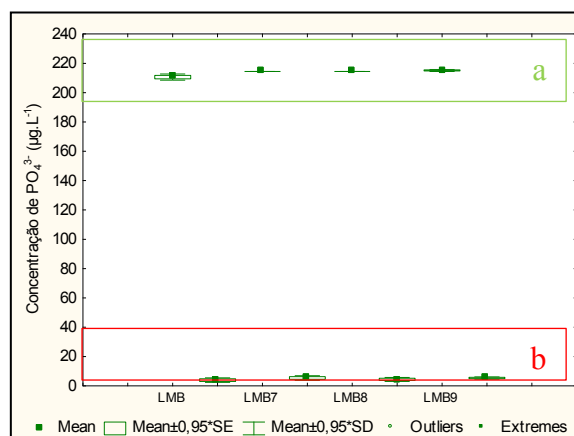


Figura 31 - Níveis de concentração de fosfato no ensaio de curta duração no teste 4 – ajuste de pH com  $\text{CaCO}_3$ , nas amostras tratadas: a) inicial e b) final ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

Pode-se concluir, dos testes efetuados (2, 3 e 4) que dentro da gama de pH estudado, todas as amostras tratadas apresentaram uma remoção de  $\text{PO}_4^{3-}$  acima de 90%. As amostras de controlo, apresentam valores bastante inferiores como seria de esperar.

Sendo considerado um dos mais importantes parâmetros no controlo do processo de adsorção nas interfaces água-adsorvente, pode-se afirmar que na gama de pH estudada a argila modificada com lantânio revela-se eficaz. Os resultados obtidos são corroborados por Oliveira (2017) que afirma, que as melhores condições em que observou a adsorção de fosfato foram na faixa entre 6 e 8. Haghseresht, *et al.*, (2009) e Silva (2017), referem que, numa faixa de pH variando entre 4 e 11 existe uma efetividade da remoção do  $\text{PO}_4^{3-}$ , contudo a maior remoção ocorre em torno do pH de 7 a 9. ,

Segundo Oliveira (2017) e Papadas, *et al.*, (2009), em pH próximos da neutralidade, a superfície da LMB está carregada positivamente favorecendo a atração eletrostática e o consequente aumento da adsorção e precipitação de iões fosfatos.

Os resultados obtidos neste estudo, reportam ainda, que o Phoslock® exerce influência no pH da água, sendo que os testes efetuados, demonstraram tendência para neutralização. É certo que, naturalmente o pH da água tem tendência para neutralizar devido a reação entre o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O fosfato monopotássico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) é outro agente a ter em conta nessa neutralização, visto ser um agente tamponizador. No entanto, nos últimos dois testes efetuados as amostras de controlo com pH real mantiveram-se baixas e as amostras LMB com pH real tiveram os pH elevados para próximos da neutralização. Sendo a adição do LMB único fator diferenciador entre as amostras, evidencia-se que esse o fator que pode ter influenciado a neutralização das amostras LMB.

#### **4.3 Avaliação da interferência das substâncias húmicas na adsorção de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pela argila bentonita modificada com lantânio.**

Neste teste não foi possível fazer a quantificação das concentrações de SH nas amostras, visto não se dispor de padrões com concentrações conhecidas. Assim a determinação de SH presente nas amostras foi efetuada através da absorvância medida a  $\lambda = 254\text{nm}$ .

Os resultados estão apresentados na tabela 12. No respeitante ao pH, este manteve um comportamento semelhante aos ensaios anteriores, demonstrando tendência para aproximar-se da neutralidade, como por exemplo a amostra A00 apresentando pH<sub>inicial</sub> de  $4,5 \pm 0,10$  e pH<sub>final</sub> de  $7,0 \pm 0,12$ . As restantes amostras no fim do ensaio apresentaram um pH entre  $6,5 \pm 0,02$  e  $6,8 \pm 0,02$ .

Tabela 11 - pH das amostras nas várias diluições de substâncias húmicas; Absorvâncias medidas; Concentrações iniciais e finais do  $PO_4^{3-}$ , e respetivas taxas de remoção ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

Diluições	pH (escala Sørensen)		Substâncias húmicas (abs - $\lambda$ 254 nm)			Fosfato (mg. L <sup>-1</sup> )		Remoção (%)
	inicial	final	inicial	final	Remoção (%)	inicial	final	
A00	5,0 ± 0,10	7,0 ± 0,12	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0	4,92 ± 0,02	0,06 ± 0,00	99
A10	6,8 ± 0,11	6,8 ± 0,02	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,00	54	4,89 ± 0,00	0,06 ± 0,00	99
A20	6,9 ± 0,03	6,7 ± 0,02	0,09 ± 0,00	0,04 ± 0,00	54	4,77 ± 0,01	0,06 ± 0,00	99
A30	7,1 ± 0,05	6,6 ± 0,01	0,13 ± 0,00	0,06 ± 0,00	50	4,43 ± 0,02	0,06 ± 0,00	99
A40	7,2 ± 0,06	6,6 ± 0,03	0,17 ± 0,00	0,09 ± 0,00	48	5,12 ± 0,01	0,03 ± 0,00	99
A50	7,3 ± 0,00	6,5 ± 0,02	0,22 ± 0,00	0,12 ± 0,01	47	5,23 ± 0,00	0,03 ± 0,00	99
A60	7,3 ± 0,03	6,5 ± 0,01	0,26 ± 0,00	0,15 ± 0,00	43	5,29 ± 0,00	0,00 ± 0,00	100
A70	7,4 ± 0,02	6,5 ± 0,00	0,30 ± 0,00	0,17 ± 0,00	44	5,26 ± 0,00	0,06 ± 0,00	99
A80	7,4 ± 0,01	6,6 ± 0,01	0,35 ± 0,00	0,21 ± 0,00	39	5,35 ± 0,00	0,09 ± 0,00	98
A90	7,3 ± 0,28	6,6 ± 0,08	0,40 ± 0,00	0,24 ± 0,01	40	5,37 ± 0,00	0,00 ± 0,00	100
A98	7,5 ± 0,02	6,6 ± 0,01	0,43 ± 0,00	0,27 ± 0,01	37	5,23 ± 0,01	0,06 ± 0,00	99

Na figura 32 pode-se observar a evolução das SH, durante o teste. No final dos ensaios a quantidade de SH medida foi sensivelmente metade da inicial.

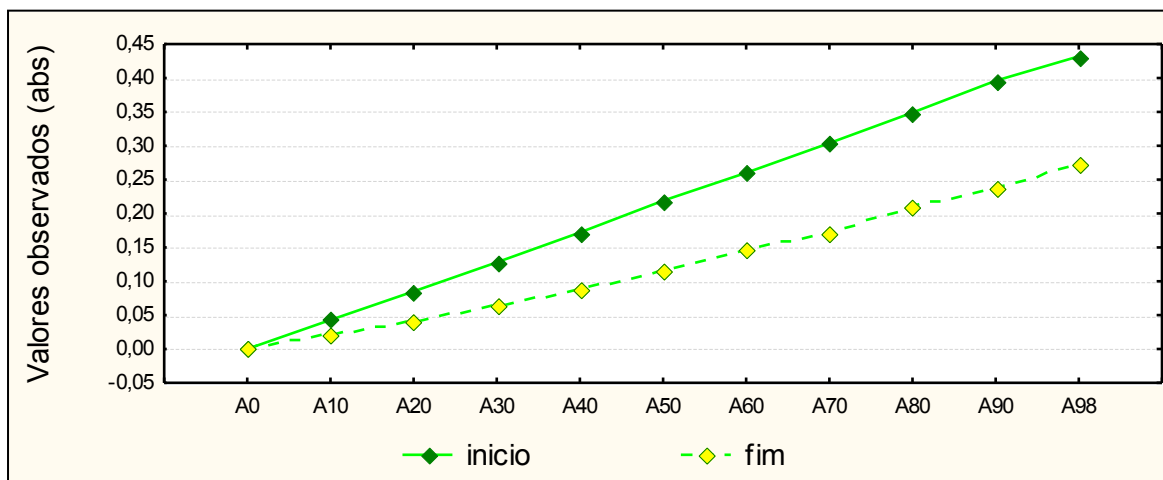


Figura 32 - Absorvâncias observadas nas várias diluições da amostra ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

As concentrações de fosfato presente nas amostras diminuíram significativamente (figura 33). A amostra A80 foi a que apresentou menor remoção (98,34%), inicialmente com  $5,35 \text{ mg. L}^{-1} \pm 0,00$  e no final do ensaio  $0,09 \text{ mg. L}^{-1} \pm 0,00$ .

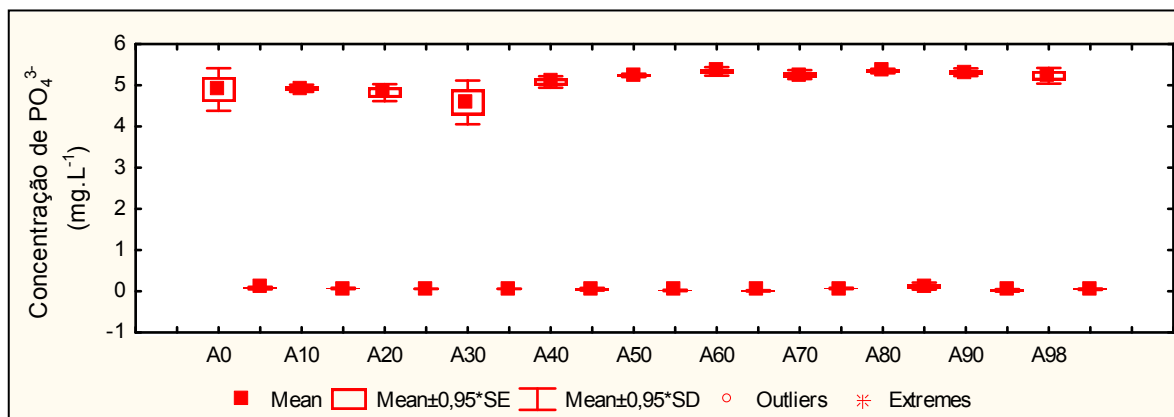


Figura 33 - Níveis de concentração de fosfato nas amostras, no a) início e b) fim do ensaio ( $n=3$ ,  $p>95\%$ ).

Como pode-se verificar, aparentemente não houve interferência das substâncias húmicas na remoção de  $\text{PO}_4^{3-}$ , tendo ocorrido uma remoção acima de 98% do fosfato em todas as amostras analisadas. As interações físicas e químicas entre SH e outros componentes, naturais ou não, podem exercer influencia no pH da água, assim como interferir na remoção do  $\text{PO}_4^{3-}$ , de acordo com Lüring (2014), que afirma que os resultados por ele verificado indicam interferência das SH sobre concentrações de SRP residual e regista um efeito interativo entre o pH e a composição das SH. A literatura também sugere que as SH podem interferir no

processo de adsorção e remoção de fosfato da água pela argila bentonita modificada com lantânio (Lürling, et al., 2012; Ross, et al., 2004). Esse processo foi observado por Lürling *et al.*, (2014) em ensaios de curta duração e de longa duração, nos quais os autores confirmaram uma redução na adsorção de fosfato pela argila bentonita modificada com lantânio na presença de substâncias húmicas com o aumento do pH. Porém, no caso deste estudo em concreto, não se observou diferença significativa na remoção de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## 5 Conclusões e considerações finais

A gama de pH utilizada, reportam os pH encontrados nas águas superficiais típicas do semiárido brasileiro. De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- A LMB exerce influência no pH da água, demonstrando uma tendência para à neutralização, podendo ser um estabilizador de pH;
- quanto maior a concentração de fosfato na água, maior a eficácia do tratamento LMB;
- não houve diferença significativa entre os resultados obtidos nos ensaios de curta duração e nos ensaios de longa duração, o que leva a concluir que o processo de adsorção é rápido;
- de um modo geral, a argila bentonita modificada com lantânio, revela-se como um produto eficaz na remoção de fosfato da coluna de água, demonstrando capacidade de remoção dentro da gama de pH estudada;
- quanto às substâncias húmicas os resultados observados não permitem relacionar a presença das SH com a capacidade de remoção de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**Para trabalhos futuros sugere-se:**

- aprofundar o estudo da interferência das SH na adsorção na adsorção de  $\text{PO}_4^{3-}$  pela argila bentonita modificada com lantânio;
- testar o efeito da possível interferência da matriz aquosa com amostras menos diluídas;
- visto o fosfato ficar aprisionado no sedimento e podendo estar presente em grandes concentrações, sugere-se um estudo sobre a sua recuperação.

## 6 Bibliografia

AESA (Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba). 2016. *Comite Piranhas-Açu*. Paraíba, Brasil.

ANA (Agência Nacional de Águas). 2017. *Indicadores de qualidade - índice do estado trófico (IET)*. Portal da Qualidade da Água. <http://pnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx>

ANA (Agência Nacional de águas). 2013. *Plano de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Piranhas-Açu*. Patos, Paraíba, Brsil.

ANA (Agência Nacional de Águas). 2014. *Plano de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Piranhas-Açu*. Ministério do Ambiente. Brasília, Brasil. p. 312.

APHA (American Public Health Association). 2012. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, ed.21, p. 1200.

APHA (American Public Health Association). 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation.

Araújo, Juliana Alencar Firmo de; Sales, Raquel Jucá de Moraes e Souza, Raimundo de Oliveira. 2013. *Risco de Eutrofização em Reservatórios de Regiões semiáridas com Uso da Teoria dos Conjuntos Difusos*. In: *REGA*, Vol. 10, Cap. 1, pp. 29-39.

Arruda, Nailza Oliveira de. 2015. *Controle do aporte de fósforo no reservatório de Itaparica localizado no semiárido nordestino*. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. p. 186.

Barbosa, José Etham de Lucena; Medeiros, Elvio Sérgio Figueredo; Brasil ,Jandeson; Cordeiro, Raquel da Silva; Crispim, Maria Cristina Basilio e Silva , Gustavo Henrique Gonzaga. 2012. *Aquatic systems in semi-arid Brazil: limnology and management (Ecossistemas aquáticos do semi-árido brasileiro: aspectos limnológicos e manejo)*. In: *Acta Limnologica Brasiliensia*. ed.1, Vol. 24, pp. 103-118.

Batista, Danilo José Moraes; Moura, Gustavo Correia de; Vasconcelos, Janiele França; Barbosa, José Etham de Lucena 2013. *Influências das particularidades climáticas do Semiárido sobre a qualidade da água*. In: *I Workshop Internacional Sobre Água no Semiárido Brasileiro*, Campina Grande - PB.



Becker, Vanessa, et al. 2015. *Restauração de mananciais eutrofizados através da Geo-engenharia*. 2015.

Bezerra, Anderson Felipe de Medeiros; Becker, Vanessa e Mattos, Arthur. 2014. *Balanço de Massa de Fósforo Total e o Estado Trófico em Reservatórios do Semiárido Brasileiro*. In: *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. ed.2, Vol. 19, pp. 67-76.

Bezerra, Nizomar Falcão. 2002. *Água no semiárido nordestino: experiências e desafios*. In: *Seminário Água e Desenvolvimento sustentável no Semi-árido*. Fortaleza : Fundação Konrad Adenauer. pp. 35 - 51.

Botero, Wander Gustavo. 2010. *Substâncias húmicas: interações com nutrientes e contaminantes*. Universidade Estadual Paulista. Araraquara – São Paulo.

Branco, Evandro Albiach e Sinisgalli, Paulo Antônio de Almeida. 2011. *Valoração ambiental das alterações em serviços ecossistêmicos decorrentes da eutrofização no reservatório gargalheiras / RN: utilização e crítica dos métodos da função de produção*. Brasília, DF - Brasil.

Brito, Luiza Teixeira de Lima; Silva, Aderaldo de Souza e Porto, Everaldo Rocha. 2007. *Potencialidades da água de chuva o Semiárido brasileiro*. [ed.] Editores técnicos: Luiza Teixeira de Lima Brito, Magna Soelma Beserra de Moura e Gislene Feitosa Brito Gama. 1ª ed.. Petrolina : Embrapa. p. 181.

Calijuri, Maria do Carmo; Santos, André Cordeiro Alves Dos e Alves, Michela Suely Adriani. 2006. *Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais*. São Paulo : In: *RiMa*, . Vol. 8, p. 109.

Carvalho, Renata Maria Caminha Mendes de Oliveira. 2009. *Avaliação dos perímetros de irrigação na perspectiva da sustentabilidade da agricultura familiar no semiárido Pernambucano*. Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

CETESB, (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). 2008. *Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo*. p. 537.

Chavez, Denny, et al. 2008. *Inve Aquaculture*. [www.inve.com](http://www.inve.com). [Online] 2008. <http://www.panoramadaaquicultura.com.br/paginas/revistas/112/InformeInve112.asp>,  
acedido em: 05 de 06 de 2017.

- Cheng, H. H. 1990. *Pesticides in the soil environment: Processes, Impact and Modeling*. Madison. In: *Soil Science Society of America*. pp. 1 - 15.
- Chiaudani, G. e Vighi, M. 1974. *The N:O ratio and tests with Selenastrum to predict eutrophication in lakes*. Vol. 8, pp. 1063-1069.
- Cirilo, J. A. 2008. *Políticas públicas de recursos hídricos para o semiárido*. In: *Revista Estudos Avançados*. ed.63, Vol. 22, pp. 61-82.
- Correll, David L. 1998. *The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review*. pp. 261-266.
- CPTEC/INPE. 2017. INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais; CPTEC, Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. *Previsão Climática*. [Online] 2017. <http://clima1.cptec.inpe.br/spi/pt>, acessado em: 05 de 06 de 2017.
- Douglas, G.D., Adeney, J.A. e Zappia, L.R. 2000. *Sediment remediation project: 1998/9 laboratory trial report*. In: *Confidential report prepared for Water and Rivers Commission [commercial-in-confidence]*. (CSIRO Land and Water No. 6/00). CSIRO. .
- Oosterhout, Frank van e Lüring, Miquel. 2011. *Effects of the novel 'Flock & Lock' lake restoration technique on Daphnia in Lake Rauwbraken (The Netherlands)*. Aquatic Ecology & Water Quality Management Group, Netherlands. In: *Plankton Research*, Vol. 33 n°2, pp. 255-263.
- Esteves, Francisco de Assis. 1998. *Fundamentos de Limnologia*. 2ª. Rio de Janeiro : Interciência.
- Esteves, Francisco de Assis. 2011. *Fundamentos De Limnologia*. 3ª. Rio de Janeiro : Interciência.
- Ferreira, Carlos Jorge. 2003. *Biogeoquímica do fósforo e eutrofização - Ecossistemas lânticos em particular*. Universidade de Évora.
- Ferreira, Tiago Finkler e Marques, David M. L. da Motta. 2009. *Tóxicas, Aplicação de Phoslock® para Remoção de Fósforo e Controle de Cianobactérias*. In: *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, ed.2, Vol. 14, pp. 73-82.
- Franzen, M. 2009. *Dinâmica do fósforo na interface água-sedimento em reservatórios: Tese Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

- Freire, Rogério Herlon Furtado. 2007. *Contribuição ao conhecimento limnológico de reservatórios do semiárido brasileiro que abastecem a região metropolitana de fortaleza: Açudes Pacajus e Gavião* ( Ceára, Brasil). São Carlos.
- Freitas, Francisco Rafael Sousa. 2008. *Eutrofização do reservatório Cruzeta da Bacia Representativa do Rio Seridó*. Natal - RN.
- Freitas, Francisco Rafael Sousa; Righetto, Antônio Marozzi e Attayde, José Luiz. 2011. *Cargas de fósforo total e material em suspensão em um reservatório do semi-árido brasileiro*. In: *Oecologia Australis*, ed.3, Vol. 15, pp. 655-665.
- Freitas, M. A. V. e Santos, A. H. M. 1999. Importância da água e da informação hidrológica. Brasília, DF - Brasil. pp. 13 - 16.
- Freitas, M.A.V. de; Santos, A.H.M. 1999. *Importância da água e da informação hidrológica*. In: *Freitas, M.A.V. de. (Ed.). O estado das águas no Brasil; perspectivas de gestão e informações de recursos hídricos*. Brasília. p.13-16.
- Teixeira, Mda G.; Costa, Mda C; de Carvalho, VL; Pereira, Mdos S e Hage, E. 1993. *Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica Dam, Bahia, Brazil*. In: *Bulletin of the Pan American Health Organization* ed.3, Vol. 27, pp. 244-253.
- Garjulli, Rosana. 2002. *Intrumentos Institucionais para Gestão de Recursos Hídricos no Semiárido*. In: *Seminário Água e Desenvolvimento sustentável no Semi-árido*. Fortaleza : *Fundação Konrad Adenauer*. pp. 87- 102.
- Groves, Sarah. 2007. *Gerenciamento e restauração ambiental de lagos, rios e reservatórios*. Gerente Técnica da Phoslock Water Solutions Ltd., Hidrosciencence.
- Haghseresht, F.; ShaoBin, W. e Do, D. D. 2009. *A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters*. Amsterdam, Netherloands : *Elsevier*. pp. 369 - 375.
- Hamilton, Paul B.; Ley, Linda M. e Pick, Frances R.. 2005. *The occurrence of the cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* in Constance Lake: an exotic cyanoprokaryote new to Canada*. In: *Phycologia*. ed.1, Vol. 44, pp. 17-25.

- Horn, Heidemarie; Paul, Lothar; Horn, Wolfgang; Uhlmann, Dietrich e Röske, Isolde. 2015. *Climate change impeded the re-oligotrophication of the saidenbach reservoir*. In: Aquatic ecosystems: freshwater and marine environments and their management. In: *International Review of Hydrobiology*. ed.2, Vol. 100, pp. 43-60.
- Huszar, Vera L.M.; Caraco, Nina F.; Roland, Fabio e Cole, Jonathan. 2006. *Nutrient–chlorophyll relationships in tropical–subtropical lakes: do temperate models fit?* In: *Biogeochemistry*. ed.1-2, Vol. 79, pp. 239 - 250.
- IGAM, Instituto Mineiro de Gestão das Águas. 1994.
- Institut Dr. Nowak. 2008. *Report on the Application of Bentophos on the Silbersee*. Institut Dr. Nowak. Silbersee.
- Stehlickova, L.; Svab, M.; Wimmerova, L. e Kozler, J. 2009. *Intensification of phenol biodegradation by humic substances*. In: *International Biodeterioration & Biodegradation*. ed.7, Vol. 63, pp. 923 - 927.
- Jardim, F. A.; Pereira, S. P.; Azevedo, S. G.; Galinari, P. C. e Ferreira, T. F. 2011. *Remoção de fósforo solúvel reativo em águas eutróficas utilizando argila modificada com lantânio*. In: *26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Porto Alegre/RS - Brasil.
- Jespersen, A. M. e Christoffersen, K. 1987. *Measurements of chlorophyll—a from phytoplankton using ethanol as extraction solvent*. In: *Archiv für Hydrobiologie* Vol. 109 (3), pp. 445 -454.
- Klein, Claudia e Agne, Sandra Aparecida Antonini. 2012. *Fosfóro: de nutriente à poluente*. In: *KLEIN & AGNE* ed.8, Vol. 8, pp. 1713 - 1721.
- Lamparelli, Marta Condé. 2004. *Grau de trofia em corpos d’água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento*. Departamento de Ecologia, USP - Universidade de São Paulo. São Paulo. p. 235.
- Lee, G. F. e Jones-Lee, A. 1998. *Determination of nutrient Limiting Maximum Algal Biomass in Waterbodies*. El Macero, CA : Fred Lee e Associates.
- Leenheer, Jerry A. e Croué, Jean-Philippe. 2003. *Understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water*. In: *Environ. Sci. Technol.* ed.1, Vol. 37, pp. 18A-26A.

León, Alexis Bionel Tejedor De. 2002. *Modificação estrutural de bentonitas nacionais: caracterização e estudos de adsorção*. Porto Alegre.

Lima, Paulo de Freitas. 2016. *Índices de estado trófico, eutrofização e dominância de cianobactérias em açude do semiárido cearense durante forte deficit hídrico*. Departamento de Biologia, Universidade Federal do Ceará - UFC. Fortaleza.

Lopes, Alda Filipa Moura. 2009. *Estudo do estado trófico da lagoa da Malagueira (Évora) e proposta de reabilitação*. Faculdade de Ciências e Tecnologia (departamento de ciências e engenharia do ambiente), Universidade Nova de Lisboa. Lisboa.

Lopes, Frederico Wagner de Azevedo e Jr., Antônio Pereira Magalhães. 2010. *Influência das condições naturais de pH sobre o índice de qualidade das águas (IQA) na bacia do Ribeirão de Carrancas*. In: *Revista Geografias*, Vol. 6, (2), pp. 134-147.

Lürling, M., Waajen, G. e Oosterhout, F. van. 2014. *Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication*. In: *Water Research*, Vol. 54, pp. 78-88.

Lürling, Miquel e J.Faassen, Elisabeth. 2012. *Controlling toxic cyanobacteria: effects of dredging and phosphorus-binding clay on cyanobacteria and microcystins*. In: *Water Research*. ed.5, Vol. 46, pp. 1447-1459.

Lürling, Miquel e Oosterhout, Frank van. 2013. *Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation*. In: *Water Research* Vol. 47 (17), pp. 6527-37.

Lürling, Miquel, Waajen, Guido e Oosterhout, Frank van. 2014. *Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication*. In: *Water Research*. 2014, Vol. 54, pp. 78 - 88.

Mazumder, Asit e Havens, Karl E. 1998. *Nutrient-chlorophyll-Secchi relationship under contrasting grazer communities of temperate versus subtropical lakes*. In: *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, Vol. 55, pp. 1652 - 1662.

McKee, T. B., Doesken, N.J. e Kleist, J. 1993. *Standardized Precipitation Index (SPI)*.

Mendes, Camila F.; Barbosa, Vanessa V.; Nery, Gleydson K. M.; Barbosa, José E. L. e Nery, Janiele F.. 2016. *Dinâmica de nutrientes e eutrofização em reservatórios do semiárido durante evento de seca prolongada*. Abacaju, Sergipe - Brasil.

Menezes, Anna. sd. *Bentonita*. Universidade Estadual da Paraíba. [Online] <http://www.ebah.pt/content/ABAAABbysAL/bentonita#> acessado em 12/12/2017. Acessado em: 05/10/2017.

Mesquita, Thiago de Paula Nunes. 2009. *Eutrofização e capacidade de carga de fósforo de seis reservatórios da Bacia do Rio Seridó, região Semi-árida do estado do RN*. Oceanografia e Limnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

Moachini, Carlos V. 1999. *Importancia, Estrutura e Dinâmica da Comunidade Perifítica nos Ecossistemas Aquáticos continentais*. [A. do livro] M. L. M. Pompêo. Perspectivas da Limnologia no Brasil. São Luis : Gráfica e Editora União, Cap. 5, p. 198.

Murphy, J. e Riley, J. P. 1962. *A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters*. In: *Analytica Chimica Acta*. Vol. 27, pp. 31 - 36.

Noyma, Natália P.; de Magalhães, Leonardo; Leite, Vivian B. G.; Lüring, Miquel e Marinho, Marcelo M. 2016. *Avaliação da Técnica "Flock and Lock" No Controle Da Eutrofização*. Porto Alegre - RS.

Oliveira, J. F. Santos e Mendes, Benilde. 2004. *Qualidade da Água para Consumo Humano*. In: *LIDEL*, pp. 259-276; 335-345.

Oliveira, José Neuciano Pinheiro. 2012. *A influencia da poluição difusa e do regime hidrológico peculiar do semiárido na qualidade da água de um reservatório tropical*. Natal - RN.

Oliveira, José Neuciano Pinheiro. 2017. *Aplicação da geoengenharia como ferramenta para controle de florações de algas e da fertilização interna de fósforo em um ecossistema aquático eutrofizado*. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

Oliveira, Mayara Cecile Nascimento. 2013. *Níveis de eutrofização do açude Argemiro de Figueiredo (Acauã/PB) e condições de tratamento de sua água para remoção de cianobactérias por coagulação, floculação e sedimentação*. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, PB.

Pacheco, F. S., Cesar, D. E. e Roland, F. 2004. *Análise e comparação de carbono orgânico total em dois reservatórios do sistema furnas de geração de energia elétrica*. Juiz de Fora - MG.

- Papadas, I.T., Kosma, C. e Deligia Nnakis, Y. 2009. *Ternary [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –electrolyte – Cu<sub>2</sub><sup>+</sup>] species: EPR spectroscopy and surface complexation modeling*. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. ed.1, Vol. 339, pp. 19-30.
- Pereira, Alexandre Leandro. 2011.. *Princípios da restauração de ambientes aquáticos continentais*. Universidade Federal do Paraná (UFPR). Palotina, PR. In: *Boletim da Associação Brasileira de Limnologia*, ed.2, Vol 39, pp. 1-21.
- Phoslock, Europe GmbH. sd. [Online] <http://www.phoslock.eu/en/contact/about-us/> acessado em 05/04/2016.
- Phoslock, Water Solutions Ltd. sd. *Recuperação de ambientes aquáticos: Uma Solução eficiente para recuperação de ambientes aquáticos*. Informações técnicas (Hidroscience).
- Pinho, G. L. L.; da Rosa, C. M.; Yunes J. S.; Luquet, C. M.; Bianchini, A. e Monserrat, J. M. 2003. *Toxic effects of microcystins in the hepatopancreas of the estuarine crab Chasmagnathus granulatus (Decapoda, Grapsidae)*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. ed.4, Vol. 135, pp. 459-468.
- PNRH, (Política Nacional De Recursos Hídricos). 1997. Lei Nº 9.433, de 8 de Janeiro.
- Porpino, Itaércio. 2015. *Açude Gargalheiras só tem água para mais dez dias*. Jornal: *Tribuna do Norte*, Natal – RN.
- Reynolds, C.S. e Davies, P.S. 2001. *Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: A British perspective*. In: *Biol Rev Camb Philos Soc.*, Vol. 76 (1), pp. 27-64.
- Rocha, J. C. e Rosa, A. H. 2003. *Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas*. UNESP. São Paulo.
- Rocha, S. A.; Lougon, M.S. e Garcia, G. O. 2009. *Influência de diferentes fontes de poluição no processo de eutrofização*. In: *Revista Verde* ed.4, Vol. 4, pp. 1-6.
- Rosa, R.; Becker, V.; Ferreira, T. F.; Cardoso, L. S. e Rocha, C. M. 2011. *Controle de florações de cianobactérias através do uso de uma argila ionicamente modificada para restauração de sistemas aquáticos rasos subtropicais*. In: *26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Porto Alegre/RS.
- Ross, R.M.; Quetin, L. B.; Martinson, D. G.; Iannuzzi, R. A.; Stammerjohn, S. E. e Smith, R. C. 2004. *Patterns of distribution of five dominant zooplankton species in the epipelagic zone west of the Antarctic Peninsula*. In: *Deep-Sea Research II*. ed.2, Vol. 55, pp. 2086-2105.

Salas, H. J. e Martino, P. 2001. *Metodologías Simplificadas Para La Evaluación De Eutrofication En Lagos Cálidos Tropicales*. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, CEPIS. p. 63.

Salles, Eduardo. 2012. Apresentação. [A. do livro] Vital Pedro da Silva Paz, Salomão de Sousa Medeiros, Carlos de Oliveira Galvão Hans Raj Gheyi. *Recursos hídricos em regiões semiáridas: Estudos e Aplicações*. Campina Grande : INSA, UFRB.

Santos, Noémia Cristina Rodrigues dos. 2013. *Avaliação do estado trófico da albufeira do Sordo*. Departamento de Biologia, Faculdade Ciências Universidade do Porto. Porto, Portugal.

Schindler, D. W.; Hecky, R. E.; Findlay, D. L., Stainton, M. P.; Parker, B. R.; Paterson, M. J.; Beaty, K. G.; Lyng, M. e Kasian, E. E. M. 2008. *Eutrophication of Lakes Cannot Be Controlled by Reducing Nitrogen Input: Results of a 37-Year Whole-Ecosystem Experiment*. In: *National Academy of Sciences of the United States of America*. ed.32, Vol. 105, pp. 11254-11258.

Schmidt, Darlan Martínez e Mattos, Arthur. 2013. *Dinâmica dos regimes de precipitação e vazão da bacia hidrográfica do Alto Piranhas-Açu / PB*. In: *Sociedade e Território*. ed.2, Vol. 25, pp. 67 - 77.

Silva, Débora Heloisa Xavier. 2017. *Controle do fósforo em reservatório eutrofizado no semiárido: experimento em microescala com a técnica "flock & lock"*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Silva, Fabiana Oliveira de Araújo. 2015. *Adição de policlorto de policloreto de alumínio e remoção de peixes bentívoros como técnicas de restauração de lagos rasos do semiárido brasileiro*. Departamento de Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN - Brasil.

Sloboda, Eliane. 2007. *Influência do tamanho molecular aparente das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico*. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos.

Sloboda, E.; Vieira, E. M.; Dantas, Dantas, A. di B. e Di Bernardo, L. 2009. *Influência das características das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com o cloreto férrico*. In: *Química. Nova*. ed. 4, Vol. 32, pp. 976-982.



- Smith, V. H. 2009. *Eutrophication*. [ed.]: *Encyclopedia of Inland Waters*. Vol. 3, pp. 61-73.
- Smith, Val. H. 1998. *Cultural eutrophication of inland, estuarine, and coastal waters. Successes, Limitations, and Frontiers*. In: *Ecosystem Science*, pp. 7-49.
- Spears, B.M.; Maberly, S.C.; Pan, G.; Mackay, E.; Bruere, A.; Corker, N.; Douglas, G.; Egemose, S.; Hamilton, D.; Hatton-Ellis, T.; Huser, B, Li W.; Meis, S.; Moss, B.; Lüring, M.; Phillips, G.; Yasseri, S. e Reitzel, K. 2014. *Geo-engineering in lakes: a crisis of confidence?* In: *Environmental Science & Technology*. ed.2, Vol. 48, pp. 9977-9979.
- Sperling, Von. 1996. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos- Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais. p. 150.
- Sperling, Von M. 2005. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Departamento de Engenharia Sanitária, UFMG. Belo Horizonte. p. 452.
- Stevens, C. e Quinton, J. 2009. *Diffuse pollution swapping in arable agricultural systems*. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. ed.6, Vol. 39, pp. 478-520.
- Stevenson, F. J. 1994. *Extaction, fractionation and general chemical composition of soil organic matter. Humus Chemistry: genesis, composition and reations*. 2. New York.
- Thomaz, S. M. 2002. *Fatores ecológicos associados à colonização e ao desenvolvimento de macrófitas aquáticas e desafios de manejo*. Viçosa - MG : Planta Daninha. pp. 21-33.
- Thornton, J. A., & Rast, W. 1993. *A test of hypotheses relating to the comparative limnology and assessment of eutrophication in semi-arid man-made lakes*. In: *Comparative reservoir limnology and water quality management*. pp. 1 - 24.
- Thurman, E. M. e Malcolm, R. L. 1981. *Preparative isolation of aquatic humic substances*. In: *Environ. Sci. Technol.*, ed.4, Vol. 15, pp. 463 - 466.
- Torres, I.C, Resck, R.P. e Pinto-Coelho, R.M. 2007. *Mass balance estimation of nitrogen, carbon, phosphorus and total suspended solids in the urban eutrophic, Pampulha reservoir, Brazil*. In: *Acta Limnol. Bras.*, Vol. 19 (1), pp. 79-91.
- Tundisi, J. G. 2008. *Limnologia*. São Paulo : Oficina de Textos.
- Tundisi, Jose Galizia. 2003. *Água no Século XXI - Enfrentando a Escassez*. In: *RIMA*.

- Tundisi, Takako Matsumura e Tundisi, José Galizia. 2015. *Planejamento e Gerenciamento de Lagos e Reservatórios*. Vol. 3.
- Valderrama, J. C. 1981. *The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters*. *Marine Chemistry - Elsevier* ed.2, Vol. 10, pp. 109 - 122.
- Van Raij, Bernardo. 1983. *Avaliação da fertilidade do solo*. [ed.] diretor T. Yamada. 2.
- Wang, H. e Wang, H. 2009. *Mitigation of lake eutrophication: Loosen nitrogen control and focus on phosphorus abatement*. In: *Progress in Natural Science*. Vol. 19, pp. 1445 - 1451.
- Wang, Hai-Jun; Liang, Xiao-Min; Jiang, Ping-Hong; Wang, Jian; Wu, Shi-Kai E Wang, Hong-Zhu. 2008. *TN:TP ratio and planktivorous fish do not affect nutrient-chlorophyll relationships in shallow lakes*. In: *Fresh water Biology*. Vol. 53, pp. 935 - 944.
- Wetzel, Robert G. 1993. *Limnologia*. In: *Fundação Calouste Gulbenkian*. pp. 21-21; 269-354.
- Wiegand, Mário C. 2015. *Eutrofização de açudes no semiárido: vulnerabilidade e bio-manipulação*. Departamento De Engenharia Agrícola, Universidade Federal Do Ceará. Fortaleza - Ceará.
- Wiegand, Mario Cesar, Piedra, Julio Iván González e Araújo, José Carlos de. 2016. *Vulnerabilidade à eutrofização de dois lagos tropicais de climas úmido (Cuba) e semiárido (Brasil)*. In: *Engenharia Sanitária e Ambiental*. ed.2, Vol. 2, pp.415-424.
- Williams, D. E.; Dawe, S. C.; Kent, M. L.; Andersen, R. J.; Craig, M. e Holmes, C. F. 1997. *Bioaccumulation and clearance of microcystins from salt water mussels, mytilus edulis, and in vivo evidence for covalently bound microcystins in mussel tissues*. In: *Toxicon*. ed.11, Vol. 35, pp. 1617-1625.